

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
18. März 2004 (18.03.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2004/022679 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **C11D**

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/008536

(22) Internationales Anmeldedatum:  
1. August 2003 (01.08.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
102 37 197.0 14. August 2002 (14.08.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN** [DE/DE]; Henkelstr. 67, 40589 Düsseldorf (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **PEGELOW, Ulrich** [DE/DE]; Paulistr. 13, 40597 Düsseldorf (DE).

**LAMBOTTE, Alexander** [BE/DE]; Erich-Müller-Str. 9, 40597 Düsseldorf (DE). **JEKEL, Maren** [DE/DE]; Bankstrasse 79, 40476 Düsseldorf (DE). **NITSCH, Christian** [DE/DE]; Otto-Hahn-Str. 185, 40591 Düsseldorf (DE). **DÜFFELS, Arno** [DE/DE]; Konkordiastrasse 24, 40219 Düsseldorf (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AU, BR, CA, CN, DZ, ID, IL, IN, JP, KR, MX, PL, RU, SG, UA, US, ZA.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

**Veröffentlicht:**

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: PORTIONED DETERGENT OR CLEANING AGENTS CONTAINING PHOSPHATE III

(54) Bezeichnung: PORTIONIERTES WASCH- ODER REINIGUNGSMITTEL MIT PHOSPHAT III

(57) Abstract: The invention relates to liquid detergent or cleaning agent compositions which are portioned in a water-soluble or water-dispersible container and a low water matrix and a phosphate which is dispersed therein. Said agents exhibit increased storage stability and a reduced tendency to precipitate and solidify if the dispersed phosphate containing proportionally at least one phosphate containing hydration water, said phosphate containing 5 to 26 wt % of hydration water in relation to the total weight thereof.

(57) Zusammenfassung: Flüssige Wasch- oder Reinigungsmittelzusammensetzung, welche in einem wasserlöslichen oder wasserdispersiblen Behälter portioniert vorliegen, und eine wasserarme Matrix und darin dispergiertes Phosphat umfassen, weisen dann eine erhöhte Lagerstabilität und eine verringerte Neigung zur Ausfällung und Verfestigung auf, wenn das dispergierte Phosphat wenigstens anteilsweise ein hydratisiertes Phosphat umfasst und dieses bezogen auf sein Gesamtgewicht einen Hydratwassergehalt von 5 bis 26 Gew.-%, aufweist.



**WO 2004/022679 A1**

### Portionierte Wasch- oder Reinigungsmittel mit Phosphat III

Die vorliegende Erfindung liegt auf dem Gebiet der portionierten flüssigen Wasch- oder Reinigungsmittel, wie sie zur Dosierung wasch- und reinigungsaktiver Substanzen eingesetzt werden. Insbesondere bezieht sich die vorliegende Erfindung auf wasserarme flüssige Wasch- oder Reinigungsmittel, welche Phosphat enthalten.

Portionierte und vordosierte Wasch- oder Reinigungsmittel erfreuen sich bei den Verbrauchern aufgrund ihrer einfachen und sicheren Handhabbarkeit einer großen Beliebtheit. Die Verpackung flüssiger oder gelförmiger wasch- oder reinigungsaktiver Substanzen oder Substanzgemische in wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Materialien ist dementsprechend im Stand der Technik in einer Reihe von Dokumenten beschrieben. Dabei ist zwischen Verfahrensanmeldungen für die Herstellung der wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Verpackungen auf der einen Seite und Anmeldungen bezüglich der eingesetzten Verpackungsmaterialien und Inhaltsstoffe auf der anderen Seite zu unterscheiden.

Spezielle Ausgestaltungen des Thermoform-Verfahrens zur Herstellung tiefgezogener Verpackungseinheiten offenbaren beispielsweise die internationalen Anmeldungen **WO 00/55044**, **WO 00/44045**, **WO 00/44046** und **WO 00/55415** (Hindustan Lever Limited). Diese tiefgezogenen Beutel enthalten gemäß der Beschreibung dieser Anmeldungen flüssige oder gelförmige Substanzgemische, vorzugsweise aus dem Bereich der wasch- und reinigungsaktiven Substanzen. Der Folienbeutel kann aus wasserlöslichen Materialien wie Polyvinylalkohol bestehen. Die Anmeldungen machen keine näheren Angaben über die Zusammensetzung der flüssigen oder gelförmigen Inhaltsstoffe, deren Lagerstabilität oder Wasseraufnahmeverhalten.

Gegenstand der internationalen Anmeldungen **WO 02/16205** (Reckitt Benckiser Limited) ist ein Verfahren zur Herstellung wasserlöslicher Behältnisse durch Thermoformen einer wasserlöslichen PVA-Folie mit einem Wassergehalt unterhalb 5 Gew.-%. Die resultierenden Behältnisse werden vorzugsweise mit wasch- oder reinigungsaktiven Substanzen befüllt, wobei diese bevorzugt einen Wassergehalt oberhalb 8 Gew.-% aufweisen. Die Wasch- und Reinigungsmittel können gemäß der Offenbarung dieser Anmeldung Alkaliphosphate enthalten. Die Anmeldung **WO 02/16206** (Reckitt Benckiser Limited) beschreibt ein Verfahren zur Herstellung aufgeblasener wasserlöslicher Behälter durch Zusatz gasfreisetzender Salze zu dem in den Behältern befindlichen Substanzen oder Substanzgemischen. Bei diesen Mitteln kann es sich u.a. um Phosphat-haltige Wasch- oder Reinigungsmittel handeln.

Flüssige Zusammensetzungen mit einem Wassergehalt oberhalb 3 Gew.-%, welche in tiefgezogenen PVA-Behältern verpackt sind, beansprucht die internationale Anmeldung **WO**

**02/16222** (Reckitt Benckiser Limited). Bei den flüssigen Zusammensetzungen kann es sich u.a. um phosphathaltige Textil- oder Geschirreinigungsmittel handeln. Keine der genannten Anmeldungen macht Angaben über die Konfektionierung der in den flüssigen Wasch- oder Reinigungsmitteln enthaltenen Phosphate oder den vorteilhaften Einfluß einer solchen Konfektionierung auf Lagerstabilität und Wasseraufnahmeverhalten der phosphathaltigen Wasch- oder Reinigungsmittel.

Gegenstand der **WO 02/16541** (Reckitt Benckiser Limited) sind flüssigkeitsbefüllte wasserlösliche oder wasserdispergierbare Behälter. Die enthaltenen Flüssigkeiten weisen einen Wassergehalt zwischen 20 und 50 Gew.-% auf und enthalten mindestens einen Polyphosphat Gerüststoff sowie Kalium- und Natrium-Ionen, wobei das molare Verhältnis von Kalium zu Natrium zwischen 0,55:1 und 20:1 beträgt. Als bevorzugtes Polyphosphat wird Kaliumtripolyphosphat offenbart. Nähere Angaben über die bevorzugt eingesetzten Phosphate oder deren Konfektionierung sind dieser Anmeldung nicht zu entnehmen.

Das europäische Patent **EP 518 689 B1** (Rhone-Poulenc Agrochimie) beansprucht Behältersysteme, umfassend einen in Wasser löslichen oder in Wasser dispergierbaren Beutel enthaltend ein Mittel, das eine Flüssigkeit oder ein Gel ist, umfassend ein gefährliches Produkt, 5 bis 55 Gew.-% Wasser und eine wirksame Menge eines Elektrolyten, der ein anorganisches Salz ist. Der Zusatz dieses Elektrolyten bewirkt nach der Lehre der **EP 518 689 B1** die Herabsetzung der Löslichkeit des Beutelmaterials in der wäßrigen Lösung und erhöht auf diese Weise die Stabilität des Beutels. Neben anderen anorganischen Salzen werden auch Phosphate als wirksame Elektrolyte offenbart. Angaben über die spezielle Natur dieser Phosphate oder deren Konfektionierung macht dieses Patent nicht.

Flüssige oder gelförmige Angebotsformen, wie sie vordosiert in Folienbeuteln erhältlich sind und in den vorgenannten Anmeldungen beschrieben werden, weisen bisher eine Reihe von Nachteilen auf. So neigen insbesondere wasserarme Flüssigkeiten oder Gele bei den für Lagerung, Transport oder Gebrauch üblichen Temperaturen und Luftfeuchten zur Bildung von Ausfällungen bis hin zur Verfestigung des gesamten Gels. Die Bildung derartiger Ausfällungen ist nicht nur dem äußeren Erscheinungsbild der Mittel abträglich, sondern hat auch einen nachteiligen Einfluß auf die Wasch- oder Reinigungsleistung dieser Mittel, da aus der Ausfällung in der Regel eine verringerte Löslichkeit der verfestigten Wasch- oder Reinigungsmittelinhaltsstoffe resultiert.

Es war folglich die Aufgabe der vorliegenden Anmeldung wasserarme flüssige oder gelförmige Angebotsformen von Wasch- oder Reinigungsmitteln bereitzustellen, welche sich zur Verpackung in wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Folien eignen, und auch nach mehrwöchiger

Lagerung unter den für Herstellung, Lagerung und Transport dieser Mittel üblichen Bedingungen (Temperatur, Luftfeuchtigkeit) keine Ausfällungen oder Verfestigungen aufweisen.

Es wurde nun gefunden, daß in wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Behältern verpackte verwasserarme, flüssige Wasch- oder Reinigungsmittelzusammensetzungen dann eine hohe Lagerstabilität aufweisen, wenn diese Mittel wenigstens anteilsweise hydratwasserhaltige Phosphate umfassen und diese einen Hydratwassergehalt von 5 bis 26 Gew.-% aufweisen.

Ein erster Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist daher eine portionierte, flüssige, Wasch- oder Reinigungsmittelzusammensetzung in einem wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Behälter, umfassend eine wasserarme Matrix und darin dispergiertes Phosphat, welches wenigstens anteilsweise dispergiertes hydratwasserhaltiges Phosphat umfaßt, dadurch gekennzeichnet, daß das dispergierte hydratwasserhaltige Phosphat, bezogen auf sein Gesamtgewicht, einen Hydratwassergehalt von 5 bis 26 Gew.-% aufweist, wobei es sich in bevorzugten Ausführungsformen insbesondere bei mehrwöchigen Lagerversuchen als besonders vorteilhaft erwiesen hat, wenn das in den erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittelzusammensetzungen dispergierte hydratwasserhaltige Phosphat einen Hydratwassergehalt von 6 bis 24 Gew.-%, bevorzugt von 7 bis 20 Gew.-% insbesondere von 10 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der dispergierten Phosphats, aufweist.

Das in den erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittelzusammensetzungen enthaltene dispergierte Phosphat ist wie eingangs erwähnt wenigstens anteilsweise hydratwasserhaltig. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind solche Wasch- oder Reinigungsmittelzusammensetzungen besonders bevorzugt, in welchen der Gewichtsanteil der hydratwasserhaltigen Phosphate am Gesamtgewicht des dispergierten Phosphats mindestens 5 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 10 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 20 Gew.-% und insbesondere mindestens 40 Gew.-% beträgt, wobei als hydratwasserhaltige Phosphate nur solche Phosphate angesehen werden, welche bereits vollhydratisierte oder teilhydratisierte Phosphate in der Rezeptur der Wasch- oder Reinigungsmittelzusammensetzung eingesetzt werden. Die Hydratisierung wasserfreier Phosphate durch in der Wasch- oder Reinigungsmittelzusammensetzung vorhandenen freies Wasser wird hierbei außer Acht gelassen. Die in den erfindungsgemäßen Mitteln enthaltenen hydratisierten Phosphate weisen demnach bevorzugt bereits vor der abschließenden Konfektionierung und Portionierung einen Hydratwassergehalt auf und erlangen diesen nicht durch Aufnahme freien Wassers aus der Wasch- oder Reinigungsmittelzusammensetzung.

Bei den hydratwasserhaltigen Phosphaten kann es sich sowohl um vollhydratisierte Phosphate wie beispielsweise das Natriumtripolyphosphat Hexahydrat mit einem Wassergehalt von 28 Gew.-%

%, bezogen auf das Gesamtgewicht, oder um teilhydratisierte Phosphate oder um Mischungen von vollhydratisierten und teilhydratisierten Phosphaten handeln. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform liegt daher das dispergierte Natriumtripolyphosphat wenigstens anteilsweise in Form des Hexahydrats vor. Das dispergierte Natriumtripolyphosphat kann jedoch auch vollständig in Form des Hexahydrats vorliegen. Besonders bevorzugt werden Wasch- oder Reinigungsmittelzusammensetzungen in denen das dispergierte Natriumtripolyphosphat, bezogen auf sein Gesamtgewicht, 10 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 60 Gew.-% und insbesondere 25 bis 50 Gew.-% Natriumtripolyphosphat Hexahydrat enthält. Anstelle des oder in Kombination mit dem vollhydratisierten Natriumtripolyphosphat Hexahydrats kann weiterhin auch teilhydratisiertes Natriumtripolyphosphat eingesetzt werden. Derartiges teilhydratisiertes Phosphat hat gegenüber dem Hexahydrat den Vorteil einer leichteren Verarbeitbarkeit und ermöglicht aufgrund des geringeren Hydratwassergehalts die Herstellung von Wasch- oder Reinigungsmittelzusammensetzungen höherer Wirkstoffkonzentration. Die Herstellung teilhydratisierten Natriumtripolyphosphats kann beispielsweise durch die Einwirkung von heißem Wasserdampf oder wäßrige Sprühnebel auf wasserfreie Phosphate erfolgen. Der Hydratisierungsgrad des Phosphats läßt sich dabei über die Menge des zugeführten Wassers bestimmen. Auf diese Weise lassen sich im Rahmen der vorliegenden Anmeldung bevorzugte Wasch- oder Reinigungsmittelzusammensetzungen realisieren, in denen das dispergierte Phosphat wenigstens anteilsweise in Form eines hydratisierten Phosphats, und dieses hydratisierte Phosphat vorzugsweise einen Hydratwassergehalt von 0,1 bis 26 Gew.-%, besonders bevorzugt von 1 bis 24 Gew.-% und insbesondere von 2 bis 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der dispergierten hydratisierten Phosphats, aufweist. Dabei sind teilhydratisierte Phosphate, welche vergleichsweise geringer Hydratwassergehalte von 2 bis 8 Gew.-%, vorzugsweise von 3 bis 7 Gew.-% und insbesondere von 3 bis 6 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der hydratwasserhaltigen Phosphate, ebenso herstellbar wie Phosphate mit einem höheren Hydratwassergehalt von 12 bis 26 Gew.-%, vorzugsweise von 14 bis 24 Gew.-% und insbesondere von 16 bis 20 Gew.-%, ebenfalls bezogen auf das Gesamtgewicht der hydratwasserhaltigen Phosphate. Im Rahmen der vorliegenden Anmeldung sind alle vorgenannten teilhydratisierten Phosphate bevorzugt.

Als „wasserarm“ werden im Rahmen der vorliegenden Anmeldung solche flüssigen Wasch- oder Reinigungsmittelzusammensetzungen bezeichnet, die einen Gesamtwassergehalt, das heißt einen Gehalt an freiem Wasser und/oder in Form von Hydratwasser und/oder Konstitutionswasser vorliegendem Wasser unterhalb 18 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Wasch- und Reinigungsmittels ohne Berücksichtigung des wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Behälter, aufweisen. Die Bestimmung des Wassergehalts kann beispielsweise durch Titration nach Karl Fischer erfolgen.

Bevorzugte Wasch- oder Reinigungsmittelzusammensetzungen weisen im Rahmen dieser Anmeldung einen Gesamtwassergehalt, das heißt einen Gehalt an freiem Wasser und/oder in Form von Hydratwasser und/oder Konstitutionswasser vorliegendem Wasser zwischen 0,1 und 15 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,5 und 12 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 1 und 9 Gew.-% und insbesondere zwischen 2 und 6 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Wasch- und Reinigungsmittels ohne Berücksichtigung des wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Behälter, auf. Wenngleich der Gesamtwassergehalt (Summe des freien Wassers und des Konstitutionswassers und des Hydratwassers) bevorzugter erfindungsgemäßer Mittel zwischen 0,1 und 15 Gew.-% beträgt, so ist der Anteil des freien Wassers an diesem Gesamtwassergehalt doch vorzugsweise gering. Im Rahmen der vorliegenden Anmeldung werden daher Wasch- oder Reinigungsmittel-zusammensetzungen bevorzugt, welche einen Gehalt an freiem Wasser, das heißt nicht in Form von Hydratwasser und/oder Konstitutionswasser vorliegendem Wasser zwischen 0,1 und 6 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,1 und 5 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 0,1 und 4 Gew.-% und insbesondere zwischen 0,1 und 3 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Wasch- oder Reinigungsmittelzusammensetzung, ohne Berücksichtigung des wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Behälters, aufweisen. Entsprechend ist es weiterhin bevorzugt, daß das als Hydratwasser an das dispergierte Phosphat gebundene Wasser mindestens 3 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 4 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 6 Gew.-% und insbesondere mindestens 10 Gew.-% des Gesamtgewicht der flüssigen Wasch- oder Reinigungsmittelzusammensetzung, ohne Berücksichtigung des wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Behälters, beträgt.

Bei den in der wasserarmen Matrix dispergierten Phosphaten handelt es sich im Rahmen der vorliegenden Erfindung vorzugsweise um Phosphate aus der Gruppe der Alkalimetallphosphate. Alkalimetallphosphate ist dabei die summarische Bezeichnung für die Alkalimetall- (insbesondere Natrium- und Kalium-) -Salze der verschiedenen Phosphorsäuren, bei denen man Metaphosphorsäuren  $(\text{HPO}_3)_n$  und Orthophosphorsäure  $\text{H}_3\text{PO}_4$  neben höhermolekularen Vertretern unterscheiden kann. Die Phosphate vereinen dabei mehrere Vorteile in sich: Sie wirken als Alkaliträger, verhindern Kalkbeläge und tragen überdies zur Reinigungsleistung bei.

Natriumtripolyphosphat (Pentanatriumphosphat,  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ ) ist ein wasserfrei oder mit 6  $\text{H}_2\text{O}$  kristallisierendes, nicht hygroskopisches, weißes, wasserlösliches Salz der allgemeinen Formel  $\text{NaO}-[\text{P}(\text{O})(\text{ONa})-\text{O}]_n-\text{Na}$  mit  $n=3$ . Bei den wasserfreien Modifikationen ist zwischen den kristallinen Phase-I- und Phase-II-Phosphaten zu unterscheiden. In 100 g Wasser lösen sich bei Zimmertemperatur etwa 17 g, bei 60° ca. 20 g, bei 100° rund 32 g des kristallwasserfreien Salzes; nach zweistündigem Erhitzen der Lösung auf 100° entstehen durch Hydrolyse etwa 8% Orthophosphat und 15% Diphosphat. Bei der Herstellung von Pentanatriumtriphosphat wird Phosphorsäure mit Sodalösung oder Natronlauge im stöchiometrischen Verhältnis zur Reaktion

gebracht und die Lösung durch Versprühen entwässert. Ähnlich wie Grahamsches Salz und Natriumdiphosphat löst Pentanatriumtriphosphat viele unlösliche Metall-Verbindungen (auch Kalkseifen usw.).

Besonders bevorzugt werden erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittelzusammensetzungen, in welchen das dispergierte Phosphat Natriumtripolyphosphat umfaßt und der Phase-I Anteil des dispergierten Natriumtripolyphosphats bezogen auf das Gesamtgewicht des dispergierten Natriumtripolyphosphats weniger als 25 Gew.-%, bevorzugt weniger als 20 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 16 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt weniger als 12 Gew.-% und insbesondere weniger als 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des dispergierten Natriumtripolyphosphats, beträgt, da sich diese Wasch- oder Reinigungsmittelzusammensetzungen gegenüber Zusammensetzungen mit einem höheren Phase I Anteil des Natriumtripolyphosphats durch eine höhere Lagerstabilität auszeichnen.

Natriumdihydrogenphosphat,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ , existiert als Dihydrat (Dichte  $1,91 \text{ gcm}^{-3}$ , Schmelzpunkt  $60^\circ$ ) und als Monohydrat (Dichte  $2,04 \text{ gcm}^{-3}$ ). Beide Salze sind weiße, in Wasser sehr leicht lösliche Pulver, die beim Erhitzen das Kristallwasser verlieren und bei  $200^\circ\text{C}$  in das schwach saure Diphosphat (Dinatriumhydrogendiphosphat,  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ), bei höherer Temperatur in Natriumtrimetaphosphat ( $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ ) und Maddrellsches Salz (siehe unten), übergehen.  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  reagiert sauer; es entsteht, wenn Phosphorsäure mit Natronlauge auf einen pH-Wert von 4,5 eingestellt und die Maische versprüht wird. Kaliumdihydrogenphosphat (primäres oder einbasiges Kaliumphosphat, Kaliumbiphosphat, KDP),  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , ist ein weißes Salz der Dichte  $2,33 \text{ gcm}^{-3}$ , hat einen Schmelzpunkt  $253^\circ$  [Zersetzung unter Bildung von Kaliumpolyphosphat  $(\text{KPO}_3)_x$ ] und ist leicht löslich in Wasser.

Dinatriumhydrogenphosphat (sekundäres Natriumphosphat),  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , ist ein farbloses, sehr leicht wasserlösliches kristallines Salz. Es existiert wasserfrei und mit 2 Mol. (Dichte  $2,066 \text{ gcm}^{-3}$ , Wasserverlust bei  $95^\circ$ ), 7 Mol. (Dichte  $1,68 \text{ gcm}^{-3}$ , Schmelzpunkt  $48^\circ$  unter Verlust von 5  $\text{H}_2\text{O}$ ) und 12 Mol. Wasser (Dichte  $1,52 \text{ gcm}^{-3}$ , Schmelzpunkt  $35^\circ$  unter Verlust von 5  $\text{H}_2\text{O}$ ), wird bei  $100^\circ$  wasserfrei und geht bei stärkerem Erhitzen in das Diphosphat  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  über. Dinatriumhydrogenphosphat wird durch Neutralisation von Phosphorsäure mit Sodalösung unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator hergestellt. Dikaliumhydrogenphosphat (sekundäres od. zweibasiges Kaliumphosphat),  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ , ist ein amorphes, weißes Salz, das in Wasser leicht löslich ist.

Trinatriumphosphat, tertiäres Natriumphosphat,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ , sind farblose Kristalle, die als Dodecahydrat eine Dichte von  $1,62 \text{ gcm}^{-3}$  und einen Schmelzpunkt von  $73\text{--}76^\circ\text{C}$  (Zersetzung), als

Decahydrat (entsprechend 19–20%  $P_2O_5$ ) einen Schmelzpunkt von  $100^\circ C$  und in wasserfreier Form (entsprechend 39–40%  $P_2O_5$ ) eine Dichte von  $2,536 \text{ gcm}^{-3}$  aufweisen. Trinatriumphosphat ist in Wasser unter alkalischer Reaktion leicht löslich und wird durch Eindampfen einer Lösung aus genau 1 Mol Dinatriumphosphat und 1 Mol NaOH hergestellt. Trikaliumphosphat (tertiäres oder dreibasiges Kaliumphosphat),  $K_3PO_4$ , ist ein weißes, zerfließliches, körniges Pulver der Dichte  $2,56 \text{ gcm}^{-3}$ , hat einen Schmelzpunkt von  $1340^\circ$  und ist in Wasser mit alkalischer Reaktion leicht löslich. Es entsteht z.B. beim Erhitzen von Thomasschlacke mit Kohle und Kaliumsulfat. Trotz des höheren Preises werden in der Reinigungsmittel-Industrie die leichter löslichen, daher hochwirksamen, Kalium- phosphate gegenüber entsprechenden Natrium-Verbindungen vielfach bevorzugt.

Tetranatriumdiphosphat (Natriumpyrophosphat),  $Na_4P_2O_7$ , existiert in wasserfreier Form (Dichte  $2,534 \text{ gcm}^{-3}$ , Schmelzpunkt  $988^\circ$ , auch  $880^\circ$  angegeben) und als Decahydrat (Dichte  $1,815\text{--}1,836 \text{ gcm}^{-3}$ , Schmelzpunkt  $94^\circ$  unter Wasserverlust). Bei Substanzen sind farblose, in Wasser mit alkalischer Reaktion lösliche Kristalle.  $Na_4P_2O_7$  entsteht beim Erhitzen von Dinatriumphosphat auf  $>200^\circ$  oder indem man Phosphorsäure mit Soda im stöchiometrischem Verhältnis umsetzt und die Lösung durch Versprühen entwässert. Das Decahydrat komplexiert Schwermetall-Salze und Härtebildner und verringert daher die Härte des Wassers. Kaliumdiphosphat (Kaliumpyrophosphat),  $K_4P_2O_7$ , existiert in Form des Trihydrats und stellt ein farbloses, hygroskopisches Pulver mit der Dichte  $2,33 \text{ gcm}^{-3}$  dar, das in Wasser löslich ist, wobei der pH-Wert der 1%igen Lösung bei  $25^\circ$  10,4 beträgt.

Durch Kondensation des  $NaH_2PO_4$  bzw. des  $KH_2PO_4$  entstehen höhermolekulare Natrium- und Kaliumphosphate, bei denen man cyclische Vertreter, die Natrium- bzw. Kaliummetaphosphate und kettenförmige Typen, die Natrium- bzw. Kaliumpolyphosphate, unterscheiden kann. Insbesondere für letztere sind eine Vielzahl von Bezeichnungen in Gebrauch: Schmelz- oder Glühphosphate, Grahamsches Salz, Kurrolsches und Maddrellsches Salz. Alle höheren Natrium- und Kaliumphosphate werden gemeinsam als kondensierte Phosphate bezeichnet.

Pentakaliumtriphosphat,  $K_5P_3O_{10}$  (Kaliumtripolyphosphat), kommt beispielsweise in Form einer 50 Gew.-%-igen Lösung ( $> 23\% P_2O_5$ ,  $25\% K_2O$ ) in den Handel. Die Kaliumpolyphosphate finden in der Wasch- und Reinigungsmittel-Industrie breite Verwendung.

Alle vorgenannten Phosphate sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung als bevorzugte Bestandteile flüssiger, wasserarmer Wasch- oder Reinigungsmittelzusammensetzungen aufzufassen, wobei in einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung das dispergierte Phosphat zusätzlich zum Natriumtripolyphosphat weitere(s) Polyphosphat(e), bevorzugt Tripolyphosphat(e), besonders bevorzugt Kaliumtripolyphosphat, umfaßt.



Bei den beanspruchten Mitteln kann es sich neben Vollwaschmitteln für Textilien oder maschinelle Geschirrspülmittel auch um Spezialwaschmittel zur Pflege von Fasern, Glas, Keramik oder Metall handeln. Bevorzugt werden in jedem Fall Wasch- und Reinigungsmittel, welche einen Gesamtphosphatgehalt der Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzung zwischen 30 und 70 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 35 und 65 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 40 und 60 Gew.-% und insbesondere zwischen 45 und 55 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der flüssigen Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzung, ohne Berücksichtigung des wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Behälter, aufweisen.

Zur Beeinflussung der Lösungseigenschaften oder der Optik der beanspruchten Wasch- oder Reinigungsmittel, insbesondere jedoch zur weiteren Verbesserung der Lagerfähigkeit, kann das in der wasserarmen Matrix dispergierte Phosphat vorzugsweise beschichtet werden, wobei besonders bevorzugt das wasserfreie Phosphat eine solche Beschichtung aufweist. Im Rahmen der vorliegenden Anmeldung ist es bevorzugt, daß bezogen auf das Gesamtgewicht des dispergierten Phosphats mindestens 10 Gew.-%, bevorzugt mindestens 30 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 50 Gew.-% und insbesondere mindestens 70 Gew.-% des dispergierten Phosphats eine Beschichtung aufweisen.

Als Beschichtungsmaterialien oder als Bestandteil der Beschichtung, beispielsweise als Bindemittel in Kombination mit Salzen, vorzugsweise anorganischen Salzen, eignen sich insbesondere Polymere oder Polymergemische, wobei das Polymer bzw. mindestens 50 Gew.-% des Polymergemischs ausgewählt ist aus

a) wasserlöslichen nichtionischen Polymeren aus der Gruppe der

- a1) Polyvinylpyrrolidone,
- a2) Vinylpyrrolidon/Vinylester-Copolymere,
- a3) Celluloseether

b) wasserlöslichen amphoteren Polymeren aus der Gruppe der

- b1) Alkylacrylamid/Acrylsäure-Copolymere
- b2) Alkylacrylamid/Methacrylsäure-Copolymere
- b3) Alkylacrylamid/Methylmethacrylsäure-Copolymere
- b4) Alkylacrylamid/Acrylsäure/Alkylaminoalkyl(meth)acrylsäure -Copolymere
- b5) Alkylacrylamid/Methacrylsäure/Alkylaminoalkyl(meth)acrylsäure -Copolymere
- b6) Alkylacrylamid/Methylmethacrylsäure/Alkylaminoalkyl(meth)acrylsäure-Copolymere

- b7) Alkylacrylamid/Alkylmethacrylat/Alkylaminoethylmethacrylat/Alkylmethacrylat-Copolymere
- b8) Copolymere aus
  - b8i) ungesättigten Carbonsäuren
  - b8ii) kationisch derivatisierten ungesättigten Carbonsäuren
  - b8iii) gegebenenfalls weiteren ionischen oder nichtionogenen Monomeren
- c) wasserlöslichen zwitterionischen Polymeren aus der Gruppe der
  - c1) Acrylamidoalkyltrialkylammoniumchlorid/Acrylsäure-Copolymere sowie deren Alkali- und Ammoniumsalze
  - c2) Acrylamidoalkyltrialkylammoniumchlorid/Methacrylsäure-Copolymere sowie deren Alkali- und Ammoniumsalze
  - c3) Methacroylethylbetain/Methacrylat-Copolymere
- d) wasserlöslichen anionischen Polymeren aus der Gruppe der
  - d1) Vinylacetat/Crotonsäure-Copolymere
  - d2) Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere
  - d3) Acrylsäure/Ethylacrylat/N-tert. Butylacrylamid-Terpolymere
  - d4) Pfropfpolymere aus Vinylestern, Estern von Acrylsäure oder Methacrylsäure allein oder im Gemisch, copolymerisiert mit Crotonsäure, Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Polyalkylenoxiden und/oder Polyalkylenglycolen
  - d5) gepfropften und vernetzten Copolymere aus der Copolymerisation von
    - d5i) mindesten einem Monomeren vom nicht-ionischen Typ,
    - d5ii) mindestens einem Monomeren vom ionischen Typ,
    - d5iii) von Polyethylenglycol und
    - d5iv) einem Vernetzter
  - d6) durch Copolymerisation mindestens eines Monomeren jeder der drei folgenden Gruppen erhaltenen Copolymere:
    - d6i) Ester ungesättigter Alkohole und kurzkettiger gesättigter Carbonsäuren und/oder Ester kurzkettiger gesättigter Alkohole und ungesättigter Carbonsäuren,
    - d6ii) ungesättigte Carbonsäuren,
    - d6iii) Ester langkettiger Carbonsäuren und ungesättigter Alkohole und/oder Ester aus den Carbonsäuren der Gruppe d6ii) mit gesättigten oder ungesättigten, geradkettigen oder verzweigten C<sub>8-18</sub>-Alkohols
  - d7) Terpolymere aus Crotonsäure, Vinylacetat und einem Allyl- oder Methallylester
  - d8) Tetra- und Pentapolymere aus
    - d8i) Crotonsäure oder Allyloxyessigsäure

- d8ii) Vinylacetat oder Vinylpropionat
  - d8iii) verzweigten Allyl- oder Methallylestern
  - d8iv) Vinylethern, Vinylestern oder geradkettigen Allyl- oder Methallylestern
  - d9) Crotonsäure-Copolymere mit einem oder mehreren Monomeren aus der Gruppe Ethylen, Vinylbenzol, Vinylmethylether, Acrylamid und deren wasserlöslicher Salze
  - d10) Terpolymere aus Vinylacetat, Crotonsäure und Vinylestern einer gesättigten aliphatischen in  $\alpha$ -Stellung verzweigten Monocarbonsäure
- e) wasserlöslichen kationischen Polymeren aus der Gruppe der
- e1) quaternierten Cellulose-Derivate
  - e2) Polysiloxane mit quaternären Gruppen
  - e3) kationischen Guar-Derivate
  - e4) polymeren Dimethyldiallylammoniumsalze und deren Copolymere mit Estern und Amiden von Acrylsäure und Methacrylsäure
  - e5) Copolymere des Vinylpyrrolidons mit quaternierten Derivaten des Dialkylaminoacrylats und -methacrylats
  - e6) Vinylpyrrolidon-Methoimidazoliumchlorid-Copolymere
  - e7) quaternierter Polyvinylalkohol
  - e8) unter den INCI-Bezeichnungen Polyquaternium 2, Polyquaternium 17, Polyquaternium 18 und Polyquaternium 27 angegeben Polymere.

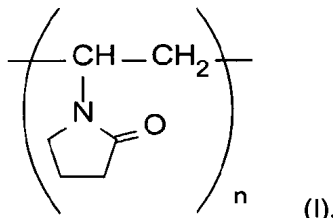
Wasserlösliche Polymere im Sinne der Erfindung sind solche Polymere, die bei Raumtemperatur in Wasser zu mehr als 2,5 Gew.-% löslich sind.

Die in den erfindungsgemäßen flüssigen Wasch- und Reinigungsmitteln dispergierten Phosphate sind vorzugsweise mit einem Polymer oder Polymergemisch beschichtet, wobei das Polymer (und dementsprechend die gesamte Beschichtung) bzw. mindestens 50 Gew.-% des Polymergemischs (und damit mindestens 50% der Beschichtung) aus bestimmten Polymeren ausgewählt ist. Dabei besteht die Beschichtung ganz oder zu mindestens 50% ihres Gewichts aus wasserlöslichen Polymeren aus der Gruppe der nichtionischen, amphoteren, zwitterionischen, anionischen und/oder kationischen Polymere. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform besteht die Beschichtung des Phosphats aus einem weiteren anorganischen Salz, welches als Bindemittel eines der genannten Polymere enthält. Bevorzugte Polymere aus diesen Gruppen wurden vorstehend aufgelistet und werden nachfolgend näher beschrieben.

Erfindungsgemäß bevorzugte wasserlösliche Polymere sind nichtionisch. Geeignete nichtionogene Polymere sind beispielsweise:

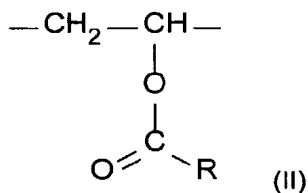
- Polyvinylpyrrolidone, wie sie beispielsweise unter der Bezeichnung Luviskol® (BASF) vertrieben werden. Polyvinylpyrrolidone sind bevorzugte nichtionische Polymere im Rahmen der Erfindung.

Polyvinylpyrrolidone [Poly(1-vinyl-2-pyrrolidinone)], Kurzzeichen PVP, sind Polymere der allg. Formel (I)



die durch radikalische Polymerisation von 1-Vinylpyrrolidon nach Verfahren der Lösungs- oder Suspensionspolymerisation unter Einsatz von Radikalbildnern (Peroxide, Azo-Verbindungen) als Initiatoren hergestellt werden. Die ionische Polymerisation des Monomeren liefert nur Produkte mit niedrigen Molmassen. Handelsübliche Polyvinylpyrrolidone haben Molmassen im Bereich von ca. 2500–750000 g/mol, die über die Angabe der K-Werte charakterisiert werden und – K-Wert-abhängig – Glasübergangstemperaturen von 130–175° besitzen. Sie werden als weiße, hygroskopische Pulver oder als wäßrige. Lösungen angeboten. Polyvinylpyrrolidone sind gut löslich in Wasser und einer Vielzahl von organischen Lösungsmitteln (Alkohole, Ketone, Eisessig, Chlorkohlenwasserstoffe, Phenole u.a.).

- Vinylpyrrolidon/Vinylester-Copolymere, wie sie beispielsweise unter dem Warenzeichen Luviskol® (BASF) vertrieben werden. Luviskol® VA 64 und Luviskol® VA 73, jeweils Vinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymere, sind besonders bevorzugte nichtionische Polymere. Die Vinylester-Polymere sind aus Vinylestern zugängliche Polymere mit der Gruppierung der Formel (II)



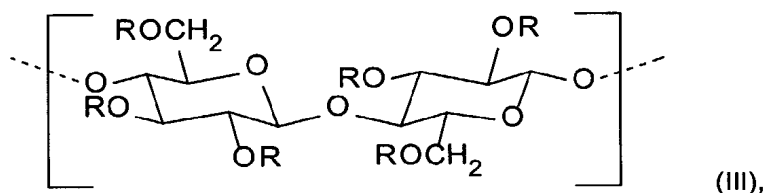
als charakteristischem Grundbaustein der Makromoleküle. Von diesen haben die Vinylacetat-Polymere (R = CH<sub>3</sub>) mit Polyvinylacetaten als mit Abstand wichtigsten Vertretern die größte technische Bedeutung.

Die Polymerisation der Vinylester erfolgt radikalisch nach unterschiedlichen Verfahren (Lösungspolymerisation, Suspensionspolymerisation, Emulsionspolymerisation,

Substanzpolymerisation.). Copolymere von Vinylacetat mit Vinylpyrrolidon enthalten Monomereinheiten der Formeln (I) und (II)

Celluloseether, wie Hydroxypropylcellulose, Hydroxyethylcellulose und Methylhydroxypropylcellulose, wie sie beispielsweise unter den Warenzeichen Culminal® und Benecel® (AQUALON) vertrieben werden.

Celluloseether lassen sich durch die allgemeine Formel (III) beschreiben,



in R für H oder einen Alkyl-, Alkenyl-, Alkynyl-, Aryl- oder Alkylarylrest steht. In bevorzugten Produkten steht mindestens ein R in Formel (III) für  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-OH}$  oder  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-OH}$ . Celluloseether werden technisch durch Veretherung von Alkalicellulose (z.B. mit Ethylenoxid) hergestellt. Celluloseether werden charakterisiert über den durchschnittlichen Substitutionsgrad DS bzw. den molaren Substitutionsgrad MS, die angeben, wieviele Hydroxy-Gruppen einer Anhydroglucose-Einheit der Cellulose mit dem Veretherungsreagens reagiert haben bzw. wieviel mol des Veretherungsreagens im Durchschnitt an eine Anhydroglucose-Einheit angelagert wurden. Hydroxyethylcellulosen sind ab einem DS von ca. 0,6 bzw. einem MS von ca. 1 wasserlöslich. Handelsübliche Hydroxyethyl- bzw. Hydroxypropylcellulosen haben Substitutionsgrade im Bereich von 0,85–1,35 (DS) bzw. 1,5–3 (MS). Hydroxyethyl- und -propylcellulosen werden als gelblich-weiße, geruch- und geschmacklose Pulver in stark unterschiedlichen Polymerisationsgraden vermarktet. Hydroxyethyl- und -propylcellulosen sind in kaltem und heißem Wasser sowie in einigen (wasserhaltigen) organischen Lösungsmitteln löslich, in den meisten (wasserfreien) organischen Lösungsmitteln dagegen unlöslich; ihre wäßrigen Lösungen sind relativ unempfindlich gegenüber Änderungen des pH-Werts oder Elektrolyt-Zusatz.

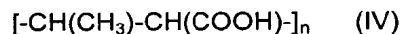
Weitere bevorzugte Polymere sind wasserlösliche Amphopolymere. Unter dem Oberbegriff Ampho-Polymere sind amphotere Polymere, d.h. Polymere, die im Molekül sowohl freie Amino- gruppen als auch freie  $-\text{COOH}-$  oder  $\text{SO}_3\text{H}-$ Gruppen enthalten und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind, zwitterionische Polymere, die im Molekül quartäre Ammoniumgruppen und  $-\text{COO}^-$  oder  $-\text{SO}_3^-$ -Gruppen enthalten, und solche Polymere zusammengefaßt, die  $-\text{COOH}-$  oder  $\text{SO}_3\text{H}-$ Gruppen und quartäre Ammoniumgruppen enthalten. Ein Beispiel für ein erfindungsgemäß einsetzbares Amphopolymer ist das unter der Bezeichnung Amphomer® erhältliche Acrylharz, das ein Copolymer aus tert.-Butylaminoethylmethacrylat, N-(1,1,3,3-Tetramethylbutyl)acrylamid sowie

zwei oder mehr Monomeren aus der Gruppe Acrylsäure, Methacrylsäure und deren einfachen Estern darstellt. Ebenfalls bevorzugte Amphopolymere setzen sich aus ungesättigten Carbonsäuren (z.B. Acryl- und Methacrylsäure), kationisch derivatisierten ungesättigten Carbonsäuren (z.B. Acrylamidopropyl-trimethyl-ammoniumchlorid) und gegebenenfalls weiteren ionischen oder nichtionogenen Monomeren zusammen, wie beispielsweise in der deutschen Offenlegungsschrift **39 29 973** und dem dort zitierten Stand der Technik zu entnehmen sind. Terpolymere von Acrylsäure, Methylacrylat und Methacrylamidopropyltrimoniumchlorid, wie sie unter der Bezeichnung Merquat®2001 N im Handel erhältlich sind, sind erfindungsgemäß besonders bevorzugte Ampho-Polymere. Weitere geeignete amphotere Polymere sind beispielsweise die unter den Bezeichnungen Amphomer® und Amphomer® LV-71 (DELFT NATIONAL) erhältlichen Octylacrylamid/Methylmethacrylat/tert.-Butylaminoethylmethacrylat/2-Hydroxypropylmethacrylat-Copolymere.

Geeignete zwitterionische Polymere sind beispielsweise Acrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid/Acrylsäure- bzw. -Methacrylsäure-Copolymerisate und deren Alkali- und Ammoniumsalze. Weiterhin geeignete zwitterionische Polymere sind Methacroylethylbetain/Methacrylat-Copolymere, die unter der Bezeichnung Amersette® (AMERCHOL) im Handel erhältlich sind.

Erfindungsgemäß geeignete anionische Polymere sind u. a.:

- Vinylacetat/Crotonsäure-Copolymere, wie sie beispielsweise unter den Bezeichnungen Resyn® (NATIONAL STARCH), Luviset® (BASF) und Gafset® (GAF) im Handel sind. Diese Polymere weisen neben Monomereinheiten der vorstehend genannten Formel (II) auch Monomereinheiten der allgemeinen Formel (IV) auf:



- Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, erhältlich beispielsweise unter dem Warenzeichen Luviflex® (BASF). Ein bevorzugtes Polymer ist das unter der Bezeichnung Luviflex® VBM-35 (BASF) erhältliche Vinylpyrrolidon/Acrylat-Terpolymere.
- Acrylsäure/Ethylacrylat/N-tert.Butylacrylamid-Terpolymere, die beispielsweise unter der Bezeichnung Ultrahold® strong (BASF) vertrieben werden.
- Pfropfpolymere aus Vinylestern, Estern von Acrylsäure oder Methacrylsäure allein oder im Gemisch, copolymerisiert mit Crotonsäure, Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Polyalkylenoxiden und/oder Polyalkylenglycolen  
Solche gepfropften Polymere von Vinylestern, Estern von Acrylsäure oder Methacrylsäure allein oder im Gemisch mit anderen copolymerisierbaren Verbindungen auf Polyalkylenglycolen werden durch Polymerisation in der Hitze in homogener Phase dadurch

erhalten, daß man die Polyalkylenglycole in die Monomeren der Vinylester, Ester von Acrylsäure oder Methacrylsäure, in Gegenwart von Radikalbildner einrührt.

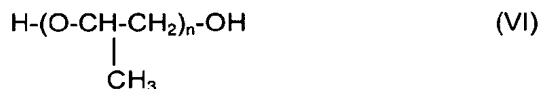
Als geeignete Vinylester haben sich beispielsweise Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinylbenzoat und als Ester von Acrylsäure oder Methacrylsäure diejenigen, die mit aliphatischen Alkoholen mit niedrigem Molekulargewicht, also insbesondere Ethanol, Propanol, Isopropanol, 1-Butanol, 2-Butanol, 2-Methyl-1-Propanol, 2-Methyl-2-Propanol, 1-Pentanol, 2-Pentanol, 3-Pentanol, 2,2-Dimethyl-1-Propanol, 3-Methyl-1-butanol; 3-Methyl-2-butanol, 2-Methyl-2-butanol, 2-Methyl-1-Butanol, 1-Hexanol, erhältlich sind, bewährt.

Als Polyalkylenglycole kommen insbesondere Polyethylenglycole und Polypropylenglycole in Betracht. Polymere des Ethylenglycols, die der allgemeinen Formel V



genügen, wobei n Werte zwischen 1 (Ethylenglycol) und mehreren tausend annehmen kann. Für Polyethylenglycole existieren verschiedene Nomenklaturen, die zu Verwirrungen führen können. Technisch gebräuchlich ist die Angabe des mittleren relativen Molgewichts im Anschluß an die Angabe „PEG“, so daß „PEG 200“ ein Polyethylenglycol mit einer relativen Molmasse von ca. 190 bis ca. 210 charakterisiert. Für kosmetische Inhaltsstoffe wird eine andere Nomenklatur verwendet, in der das Kurzzeichen PEG mit einem Bindestrich versehen wird und direkt an den Bindestrich eine Zahl folgt, die der Zahl n in der oben genannten Formel V entspricht. Nach dieser Nomenklatur (sogenannte INCI-Nomenklatur, CTFA International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook, 5<sup>th</sup> Edition, The Cosmetic, Toiletry and Fragrance Association, Washington, 1997) sind beispielsweise PEG-4, PEG-6, PEG-8, PEG-9, PEG-10, PEG-12, PEG-14 und PEG-16 einsetzbar. Kommerziell erhältlich sind Polyethylenglycole beispielsweise unter den Handelsnamen Carbowax<sup>®</sup> PEG 200 (Union Carbide), Emkapol<sup>®</sup> 200 (ICI Americas), Lipoxol<sup>®</sup> 200 MED (HÜLS America), Polyglycol<sup>®</sup> E-200 (Dow Chemical), Alkapol<sup>®</sup> PEG 300 (Rhone-Poulenc), Lutrol<sup>®</sup> E300 (BASF) sowie den entsprechenden Handelsnamen mit höheren Zahlen.

Polypropylenglycole (Kurzzeichen PPG) sind Polymere des Propylenglycols, die der allgemeinen Formel VI



genügen, wobei n Werte zwischen 1 (Propylenglycol) und mehreren tausend annehmen kann. Technisch bedeutsam sind hier insbesondere Di-, Tri- und Tetrapropylenglycol, d.h. die Vertreter mit n=2, 3 und 4 in Formel VI.

Insbesondere können die auf Polyethylenglycole gepfropften Vinylacetatcopolymeren und die auf Polyethylenglycole gepfropften Polymeren von Vinylacetat und Crotonsäure eingesetzt werden.

- gepfropfte und vernetzte Copolymere aus der Copolymerisation von

- i) mindesten einem Monomeren vom nicht-ionischen Typ,
- ii) mindestens einem Monomeren vom ionischen Typ,
- iii) von Polyethylenglycol und
- iv) einem Vernetzter

Das verwendete Polyethylenglycol weist ein Molekulargewicht zwischen 200 und mehreren Millionen, vorzugsweise zwischen 300 und 30.000, auf. Die nicht-ionischen Monomeren können von sehr unterschiedlichem Typ sein und unter diesen sind folgende bevorzugt: Vinylacetat, Vinylstearat, Vinylaurat, Vinylpropionat, Allylstearat, Allylaurat, Diethylmaleat, Allylacetat, Methylmethacrylat, Cetylvinylether, Stearylvinylether und 1-Hexen.

Die ionischen Monomeren können gleichermaßen von sehr unterschiedlichen Typen sein, wobei unter diesen besonders bevorzugt Crotonsäure, Allyloxyessigsäure, Vinyllessigsäure, Maleinsäure, Acrylsäure und Methacrylsäure in den Pfropfpolymeren enthalten sind.

Als Vernetzter werden vorzugsweise Ethylenglycoldimethacrylat, Diallylphthalat, ortho-, meta- und para-Divinylbenzol, Tetraallyloxyethan und Polyallylsaccharosen mit 2 bis 5 Allylgruppen pro Molekül Saccharin.

Die vorstehend beschriebenen gepfropften und vernetzten Copolymere werden vorzugsweise gebildet aus:

- i) 5 bis 85 Gew.-% mindesten eine Monomeren vom nicht-ionischen Typ,
- ii) 3 bis 80 Gew.-% mindestens eines Monomeren vom ionischen Typ,
- iii) 2 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 30 Gew.-% Polyethylenglycol und
- iv) 0,1 bis 8 Gew.-% eines Vernetzers, wobei der Prozentsatz des Vernetzers durch das Verhältnis der Gesamtgewichte von i), ii) und iii) ausgebildet ist.

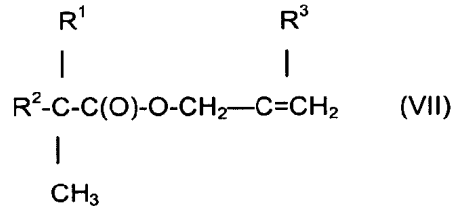
- durch Copolymerisation mindestens eines Monomeren jeder der drei folgenden Gruppen erhaltene Copolymere:

- i) Ester ungesättigter Alkohole und kurzkettiger gesättigter Carbonsäuren und/oder Ester kurzkettiger gesättigter Alkohole und ungesättigter Carbonsäuren,
- ii) ungesättigte Carbonsäuren,
- iii) Ester langkettiger Carbonsäuren und ungesättigter Alkohole und/oder Ester aus den Carbonsäuren der Gruppe ii) mit gesättigten oder ungesättigten, geradkettigen oder verzweigten C<sub>8-18</sub>-Alkohols

Unter kurzkettigen Carbonsäuren bzw. Alkoholen sind dabei solche mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen zu verstehen, wobei die Kohlenstoffketten dieser Verbindungen gegebenenfalls durch zweibindige Heterogruppen wie -O-, -NH-, -S\_ unterbrochen sein können.



- Terpolymere aus Crotonsäure, Vinylacetat und einem Allyl- oder Methallylester  
Diese Terpolymere enthalten Monomereinheiten der allgemeinen Formeln (II) und (IV) (siehe oben) sowie Monomereinheiten aus einem oder mehreren Allyl- oder Methallyestern der Formel VII:



worin  $R^3$  für  $-H$  oder  $-CH_3$ ,  $R^2$  für  $-CH_3$  oder  $-CH(CH_3)_2$  und  $R^1$  für  $-CH_3$  oder einen gesättigten geradkettigen oder verzweigten  $C_{1-6}$ -Alkylrest steht und die Summe der Kohlenstoffatome in den Resten  $R^1$  und  $R^2$  vorzugsweise 7, 6, 5, 4, 3 oder 2 ist.

Die vorstehend genannten Terpolymeren resultieren vorzugsweise aus der Copolymerisation von 7 bis 12 Gew.-% Crotonsäure, 65 bis 86 Gew.-%, vorzugsweise 71 bis 83 Gew.-% Vinylacetat und 8 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 17 Gew.-% Allyl- oder Methallylestern der Formel VII.

- Tetra- und Pentapolymere aus
  - i) Crotonsäure oder Allyloxyessigsäure
  - ii) Vinylacetat oder Vinylpropionat
  - iii) verzweigten Allyl- oder Methallylestern
  - iv) Vinylethern, Vinylestern oder geradkettigen Allyl- oder Methallylestern
- Crotonsäure-Copolymere mit einem oder mehreren Monomeren aus der Gruppe Ethylen, Vinylbenzol, Vinylmethylether, Acrylamid und deren wasserlöslicher Salze
- Terpolymere aus Vinylacetat, Crotonsäure und Vinylestern einer gesättigten aliphatischen in □-Stellung verzweigten Monocarbonsäure.

Weitere, bevorzugt als Bestandteil der Beschichtung einsetzbare Polymere sind kationische Polymere. Unter den kationischen Polymeren sind dabei die permanent kationischen Polymere bevorzugt. Als „permanent kationisch“ werden erfindungsgemäß solche Polymeren bezeichnet, die unabhängig vom pH-Wert der Mittels (also sowohl der Beschichtung als auch des Formkörpers) eine kationische Gruppe aufweisen. Dies sind in der Regel Polymere, die ein quartäres Stickstoffatom, beispielsweise in Form einer Ammoniumgruppe, enthalten.

Bevorzugte kationische Polymere sind beispielsweise

- quaternisierte Cellulose-Derivate, wie sie unter den Bezeichnungen Celquat® und Polymer JR® im Handel erhältlich sind. Die Verbindungen Celquat® H 100, Celquat® L 200 und Polymer JR® 400 sind bevorzugte quaternisierte Cellulose-Derivate.

- Polysiloxane mit quaternären Gruppen, wie beispielsweise die im Handel erhältlichen Produkte Q2-7224 (Hersteller: Dow Corning; ein stabilisiertes Trimethylsilylamodimethicon), Dow Corning® 929 Emulsion (enthaltend ein hydroxyl-amino-modifiziertes Silicon, das auch als Amodimethicone bezeichnet wird), SM-2059 (Hersteller: General Electric), SLM-55067 (Hersteller: Wacker) sowie Abil®-Quat 3270 und 3272 (Hersteller: Th. Goldschmidt; di-quaternäre Polydimethylsiloxane, Quaternium-80),
  - Kationische Guar-Derivate, wie insbesondere die unter den Handelsnamen Cosmedia® Guar und Jaguar® vertriebenen Produkte,
  - Polymere Dimethyldiallylammoniumsalze und deren Copolymere mit Estern und Amiden von Acrylsäure und Methacrylsäure. Die unter den Bezeichnungen Merquat®100 (Poly(dimethyldiallylammoniumchlorid)) und Merquat®550 (Dimethyldiallylammoniumchlorid-Acrylamid-Copolymer) im Handel erhältlichen Produkte sind Beispiele für solche kationischen Polymere.
  - Copolymere des Vinylpyrrolidons mit quaternierten Derivaten des Dialkylaminoacrylats und -methacrylats, wie beispielsweise mit Diethylsulfat quaternierte Vinylpyrrolidon-Dimethylaminomethacrylat-Copolymere. Solche Verbindungen sind unter den Bezeichnungen Gafquat®734 und Gafquat®755 im Handel erhältlich.
  - Vinylpyrrolidon-Methoimidazoliumchlorid-Copolymere, wie sie unter der Bezeichnung Luviquat® angeboten werden.
  - quaternierter Polyvinylalkohol
- sowie die unter den Bezeichnungen
- Polyquaternium 2,
  - Polyquaternium 17,
  - Polyquaternium 18 und
  - Polyquaternium 27

bekannten Polymeren mit quartären Stickstoffatomen in der Polymerhauptkette. Die genannten Polymere sind dabei nach der sogenannten INCI-Nomenklatur bezeichnet, wobei sich detaillierte Angaben im CTFA International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook, 5<sup>th</sup> Edition, The Cosmetic, Toiletry and Fragrance Association, Washington, 1997, finden, auf die hier ausdrücklich Bezug genommen wird.

Erfindungsgemäß bevorzugte kationische Polymere sind quaternisierte Cellulose-Derivate sowie polymere Dimethyldiallylammoniumsalze und deren Copolymere. Kationische Cellulose-Derivate, insbesondere das Handelsprodukt Polymer®JR 400, sind ganz besonders bevorzugte kationische Polymere.

Ein im Rahmen der vorliegenden Anmeldung besonders bevorzugtes Beschichtungsmaterial für Phosphate ist Polyvinylalkohol (PVA). Bezüglich des Hydrolysegrades und des Molekulargewichts

der bevorzugt für das Coating eingesetzten Polyvinylalkohole gelten die weiter unten in der Beschreibung bezüglich der bevorzugten Behältermaterialien gemachten Angaben, auf die an dieser Stelle zur Vermeidung von Wiederholungen verwiesen wird.

Wie bereits erwähnt kann die Beschichtung erfindungsgemäß bevorzugter Phosphate auch aus einem Gemisch der vorgenannten Polymere mit Salzen, vorzugsweise anorganischen Salzen, bestehen.

Die Herstellung derartig beschichteter Phosphatpartikel kann beispielsweise durch ein Granulationsverfahren, in welchem in einer Wirbelschicht partikuläre Gerüststoffe mit bindemittelhaltigen wäßrigen Lösungen anorganischer Salze in Kontakt gebracht werden, erfolgen. Ein solches Verfahren zur Herstellung beschichteter Phosphatpartikel, umfaßt die Schritte:

- a) Einbringen eines oder mehrerer partikulärer Gerüststoffe(s) in eine Wirbelschicht;
- b) Aufsprühen der wäßrigen Lösung mindestens eines anorganischen Salzes, auf den/die partikuläre(n) Gerüststoff(e), wobei die in Schritt b) eingesetzte wäßrige Lösung weiterhin ein Bindemittel enthält.

Als Partikel oder partikuläre Gerüststoffgranulate werden im Rahmen der vorliegenden Anmeldung separate Teilchen bezeichnet, wie sie beispielsweise durch Kristallisation oder Agglomeration erhalten werden. Die Bezeichnung Partikel ist an keine Teilchengröße gebunden. Die Größe der in dem erfindungsgemäßen Verfahren verarbeiteten Partikel wird ausschließlich durch die technischen Möglichkeiten der eingesetzten Wirbelschicht begrenzt.

Bei dem in Schritt b) des Verfahrens eingesetzten Beschichtungsmittel handelt es sich um eine wäßrige Lösung eines anorganischen Salzes, die weiterhin Bindemittel enthält. Daseingesetzte Bindemittel ist nicht notwendigerweise vollständig gelöst, es kann beispielsweise auch in der wässrigen Phase suspendiert vorliegen. Bevorzugt sind im Rahmen der vorliegenden Anmeldung jedoch Beschichtungsmittel, welche sowohl das anorganische Salz, als auch das Bindemittel in gelöster Form aufweisen.

Zur Durchführung des Beschichtungsverfahrens hat es sich als vorteilhaft erwiesen, die Temperaturen der Zuluft, des Wirbelbetts sowie der aufgesprühten wäßrigen Lösung zu kontrollieren. Bevorzugt werden im Rahmen der vorliegenden Anmeldung daher erfindungsgemäße Verfahren, bei denen die Temperatur der in Schritt b) eingesetzten Zuluft zwischen 30 und 220°C, vorzugsweise zwischen 60 und 210°C und insbesondere zwischen 90 und 200°C beträgt und/oder das Wirbelbett während des Aufsprühens der wäßrigen Lösung in Schritt b) eine Temperatur oberhalb 30 °C, vorzugsweise oberhalb 45°C und insbesondere

oberhalb 60°C aufweist und/oder die in Schritt b) aufgesprühte wäßrige Lösung eine Temperatur oberhalb 30°C, vorzugsweise oberhalb 40°C und insbesondere oberhalb 50°C aufweist.

Bevorzugt werden im Rahmen der vorstehenden Verfahrens wäßrige Lösungen anorganischer Salze eingesetzt, welche bei 20°C eine Löslichkeit oberhalb 100 g/L aufweisen. Als vorteilhaft einsetzbare anorganische Salze haben sich insbesondere solche Salze erwiesen, die zur Bildung von Hydraten befähigt sind. Aus dieser Gruppe der Hydratbildenden Salze werden wiederum Natriumsulfat, Natriumcarbonat, Natriumphosphat oder Magnesiumsulfat bevorzugt. Besonders bevorzugt sind Granulationsverfahren, welche dadurch gekennzeichnet sind, daß die in Schritt b) aufgesprühte Lösung mindestens ein anorganisches Salz aus der Gruppe, welche zur Bildung von Hydraten befähigt sind, insbesondere mindestens ein anorganisches Salz aus der Gruppe Natriumsulfat, Natriumcarbonat, Natriumphosphat oder Magnesiumsulfat enthält.

Die vorgenannten anorganischen Salze werden in dem erfindungsgemäßen Verfahren in Form wässriger Lösungen eingesetzt, welche zusätzlich ein Bindemittel enthalten. Der Einsatz dieses/dieser Bindemittel(s) in dem erfindungsgemäßen Verfahren erhöht die Schüttdichte und Abriebbeständigkeit der resultierenden Granulate und verbessert deren Rieselfähigkeit.

Als besonders geeignete Bindemittel haben sich wasserlösliche organische Polymere erwiesen, wobei die Polyalkylenglycole, insbesondere die Polyethylenglycole und/oder Polypropylenglycole besonders bevorzugt werden. Eine ausführliche Beschreibung bevorzugter wasserlöslicher Polymere für die Beschichtung findet sich in den vorhergehenden Abschnitten. Auf diese Ausführungen wird an dieser Stelle verwiesen.

Die im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte Beschichtung des in den erfindungsgemäßen flüssigen Wasch- oder Reinigungsmittelzusammensetzungen dispergierten Phosphats, führt bereits bei geringen Mengen an Beschichtungsmaterial zu deutlich verbesserten Eigenschaften dieser Mittel. Es ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt, daß die Menge an Beschichtungsmaterial, bezogen auf das Gesamtgewicht des beschichteten dispergierten Phosphats zwischen 0,5 und 15 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 1 und 12 Gew.-% und insbesondere zwischen 2 und 8 Gew.-% beträgt.

Die erfindungsgemäßen Mittel liegen als Feststoffsuspension in einer wasserarmen Matrix vor, welche außer dem Wasser auch weitere nichtwäßrige Lösungsmittel enthalten kann. Die Bezeichnung „Feststoffsuspension“ schließt im Rahmen der vorliegenden Anmeldung nicht aus, daß die in den erfindungsgemäßen Mitteln enthaltenen festen Substanzen wenigstens anteilsweise in Lösung vorliegen. Unabhängig von diesen gelösten Anteilen weisen die erfindungsgemäßen Mittel jedoch einen Anteil suspendierter Feststoffe auf. Die oben genannten nichtwäßrigen Lösungsmittel stammen beispielsweise aus den Gruppen der Mono-Alkohole,

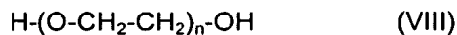
Diöle, Triöle bzw. Polyöle, der Ether, Ester und/oder Amide. Besonders bevorzugt sind dabei nichtwäßrige Lösungsmittel, die wasserlöslich sind, wobei „wasserlösliche“ Lösungsmittel im Sinne der vorliegenden Anmeldung Lösungsmittel sind, die bei Raumtemperatur mit Wasser vollständig, d.h. ohne Mischungslücke, mischbar sind.

Nichtwäßrige Lösungsmittel, die in den erfindungsgemäßen Mitteln eingesetzt werden können, stammen vorzugsweise aus der Gruppe ein- oder mehrwertigen Alkohole, Alkanolamine oder Glykolether, sofern sie im angegebenen Konzentrationsbereich mit Wasser mischbar sind. Vorzugsweise werden die Lösungsmittel ausgewählt aus Ethanol, n- oder i-Propanol, Butanolen, Glykol, Propan- oder Butandiol, Glycerin, Diglykol, Propyl- oder Butyldiglykol, Hexylenglycol, Ethylenglykoldimethylether, Ethylenglykolethylether, Ethylenglykolpropylether, Ethylenglykolmonon-butylether, Diethylenglykoldimethylether, Di-ethylenglykolethylether, Propylenglykoldimethyl-, -ethyl- oder -propylether, Dipropylenglykoldimethyl-, oder -ethylether, Methoxy-, Ethoxy- oder Butoxytriglykol, 1-Butoxyethoxy-2-propanol, 3-Methyl-3-methoxybutanol, Propylen-glykol-t-butylether sowie Mischungen dieser Lösungsmittel.

Eine im Rahmen der vorliegenden Erfindung besonders bevorzugte portionierte Wasch- oder Reinigungsmittelzusammensetzung ist dadurch gekennzeichnet, daß sie nichtwäßrige(s) Lösungsmittel in Mengen von 0,1 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise von 0,5 bis 60 Gew.-%, besonders bevorzugt von 1 bis 50 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt von 2 bis 40 Gew.-% und insbesondere von 2,5 bis 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf die gesamte Zusammensetzung, enthält, wobei bevorzugte(s) nichtwäßrige(s) Lösungsmittel ausgewählt ist/sind aus der Gruppe der bei Raumtemperatur flüssigen nichtionischen Tenside, der Polyethylenglycole und Polypropylenglycole, Glycerin, Glycerincarbonat, Triacetin, Ethylenglycol, Propylenglycol, Propylencarbonat, Hexylenglycol, Ethanol sowie n-Propanol und/oder iso-Propanol.

Die bei Raumtemperatur flüssigen nichtionischen Tenside werden als wasch- bzw. reinigungsaktive Substanzen weiter unten ausführlich beschrieben.

Erfindungsgemäß einsetzbare Polyethylenglycole (Kurzzeichen PEG) sind bei Raumtemperatur flüssig. PEG sind Polymere des Ethylenglycols, die der allgemeinen Formel (VIII)



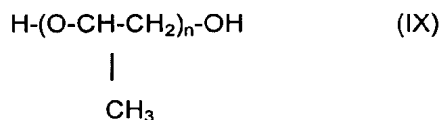
genügen, wobei n Werte zwischen 1 (Ethylenglykol, siehe unten) und ca. 16 annehmen kann. Für Polyethylenglycole existieren verschiedene Nomenklaturen, die zu Verwirrungen führen können. Technisch gebräuchlich ist die Angabe des mittleren relativen Molgewichts im Anschluß an die Angabe „PEG“, so daß „PEG 200“ ein Polyethylenglycol mit einer relativen Molmasse von ca. 190

bis ca. 210 charakterisiert. Nach dieser Nomenklatur sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung die technisch gebräuchlichen Polyethylenglycole PEG 200, PEG 300, PEG 400 und PEG 600 einsetzbar.

Für kosmetische Inhaltsstoffe wird eine andere Nomenklatur verwendet, in der das Kurzzeichen PEG mit einem Bindestrich versehen wird und direkt an den Bindestrich eine Zahl folgt, die der Zahl  $n$  in der oben genannten Formel entspricht. Nach dieser Nomenklatur (sogenannte INCI-Nomenklatur, CTFA International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook, 5<sup>th</sup> Edition, The Cosmetic, Toiletry and Fragrance Association, Washington, 1997) sind erfindungsgemäß beispielsweise PEG-4, PEG-6, PEG-8, PEG-9, PEG-10, PEG-12, PEG-14 und PEG-16 erfindungsgemäß einsetzbar.

Kommerziell erhältlich sind Polyethylenglycole beispielsweise unter den Handelsnamen Carbowax<sup>®</sup> PEG 200 (Union Carbide), Emkapol<sup>®</sup> 200 (ICI Americas), Lipoxol<sup>®</sup> 200 MED (HÜLS America), Polyglycol<sup>®</sup> E-200 (Dow Chemical), Alkapol<sup>®</sup> PEG 300 (Rhone-Poulenc), Lutrol<sup>®</sup> E300 (BASF) sowie den entsprechenden Handelsnamen mit höheren Zahlen.

Erfindungsgemäß einsetzbare Polypropylenglycole (Kurzzeichen PPG) sind Polymere des Propylenglycols, die der allgemeinen Formel (IX)



genügen, wobei  $n$  Werte zwischen 1 (Propylenglycol, siehe unten) und ca. 12 annehmen kann. Technisch bedeutsam sind hier insbesondere Di-, Tri- und Tetrapropylenglycol, d.h. die Vertreter mit  $n=2, 3$  und  $4$  in der vorstehenden Formel.

Glycerin ist eine farblose, klare, schwerbewegliche, geruchlose süß schmeckende hygroskopische Flüssigkeit der Dichte 1,261, die bei 18,2°C erstarrt. Glycerin war ursprünglich nur ein Nebenprodukt der Fettverseifung, wird heute aber in großen Mengen technisch synthetisiert. Die meisten technischen Verfahren gehen von Propen aus, das über die Zwischenstufen Allylchlorid, Epichlorhydrin zu Glycerin verarbeitet wird. Ein weiteres technisches Verfahren ist die Hydroxylierung von Allylalkohol mit Wasserstoffperoxid am  $\text{WO}_3$ -Kontakt über die Stufe des Glycids.

Glycerincarbonat ist durch Umesterung von Ethylencarbonat oder Dimethylcarbonat mit Glycerin zugänglich, wobei als Nebenprodukte Ethylenglycol bzw. Methanol anfallen. Ein weiterer Syntheseweg geht von Glycidol (2,3-Epoxy-1-propanol) aus, das unter Druck in Gegenwart von

Katalysatoren mit  $\text{CO}_2$  zu Glycerincarbonat umgesetzt wird. Glycerincarbonat ist eine klare, leichtbewegliche Flüssigkeit mit einer Dichte von  $1,398 \text{ gcm}^{-3}$ , die bei  $125\text{-}130^\circ\text{C}$  ( $0,15 \text{ mbar}$ ) siedet.

Ethylenglycol (1,2-Ethandiol, „Glykol“) ist eine farblose, viskose, süß schmeckende, stark hygroskopische Flüssigkeit, die mit Wasser, Alkoholen und Aceton mischbar ist und eine Dichte von  $1,113$  aufweist. Der Erstarrungspunkt von Ethylenglycol liegt bei  $-11,5^\circ\text{C}$ , die Flüssigkeit siedet bei  $198^\circ\text{C}$ . Technisch wird Ethylenglycol aus Ethylenoxid durch Erhitzen mit Wasser unter Druck gewonnen. Aussichtsreiche Herstellungsverfahren lassen sich auch auf der Acetoxylierung von Ethylen und nachfolgender Hydrolyse oder auf Synthesegas-Reaktionen aufbauen.

Vom Propylenglycol existieren zwei Isomere, das 1,3-Propandiol und das 1,2-Propandiol. 1,3-Propandiol (Trimethylenglykol) ist eine neutrale, farb- und geruchlose, süß schmeckende Flüssigkeit der Dichte  $1,0597$ , die bei  $-32^\circ\text{C}$  erstarrt und bei  $214^\circ\text{C}$  siedet. Die Herstellung von 1,3-Propandiol gelingt aus Acrolein und Wasser unter anschließender katalytischer Hydrierung.

Technisch weitaus bedeutender ist 1,2-Propandiol (Propylenglykol), das eine ölige, farblose, fast geruchlose Flüssigkeit, der Dichte  $1,0381$  darstellt, die bei  $-60^\circ\text{C}$  erstarrt und bei  $188^\circ\text{C}$  siedet. 1,2-Propandiol wird aus Propylenoxid durch Wasseranlagerung hergestellt.

Propylencarbonat ist eine wasserhelle, leichtbewegliche Flüssigkeit, mit einer Dichte von  $1,21 \text{ gcm}^{-3}$ , der Schmelzpunkt liegt bei  $-49^\circ\text{C}$ , der Siedepunkt bei  $242^\circ\text{C}$ . Auch Propylencarbonat ist großtechnisch durch Reaktion von Propylenoxid und  $\text{CO}_2$  bei  $200^\circ\text{C}$  und  $80 \text{ bar}$  zugänglich.

Außer dem zuvor beschriebenen Phosphat, erhalten erfindungsgemäß bevorzugte Wasch- oder Reinigungsmittelzusammensetzungen weitere für diese Mittel übliche Aktivsubstanzen, wobei Substanzen aus der Gruppe der Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Polymere, Gerüststoffe, Tenside, Enzyme, Elektrolyte, pH-Stellmittel, Duftstoffe, Parfümträger, Farbstoffe, Hydrotrope, Schauminhibitoren, Antiredepositionsmittel, optischen Aufheller, Vergrauungsinhibitoren, Einlaufverhinderer, Knitterschutzmittel, Farbübertragungs-inhibitoren, antimikrobiellen Wirkstoffe, Germizide, Fungizide, Antioxidantien, Korrosionsinhibitoren, Antistatika, Phobier- und Imprägniermittel, Quell- und Schiebefestmittel, nichtwässrigen Lösungsmittel, Weichspüler, Proteinhydrolysate, sowie UV-Absorber besonders bevorzugt sind.

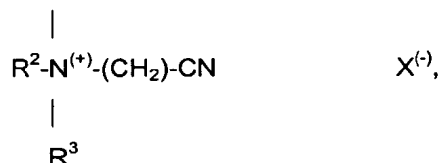
Als wichtige Bestandteile von Wasch- oder Reinigungsmitteln können in den erfindungsgemäßen Mitteln neben anderen Bestandteilen Bleichmittel und Bleichaktivatoren enthalten sein. Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser  $\text{H}_2\text{O}_2$  liefernden Verbindungen haben das Natriumperborattetrahydrat und das Natriumperboratmonohydrat besondere Bedeutung. Weitere

brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Natriumpercarbonat, Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie  $H_2O_2$  liefernde persaurer Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Diperazelaensäure, Phthaloiminopersäure oder Diperdodecandisäure. Reinigungsmittelformkörper für das maschinelle Geschirrspülen können auch Bleichmittel aus der Gruppe der organischen Bleichmittel enthalten. Typische organische Bleichmittel sind die Diacylperoxide, wie z.B. Dibenzoylperoxid. Weitere typische organische Bleichmittel sind die Peroxysäuren, wobei als Beispiele besonders die Alkylperoxysäuren und die Arylperoxysäuren genannt werden. Bevorzugte Vertreter sind (a) die Peroxybenzoesäure und ihre ringssubstituierten Derivate, wie Alkylperoxybenzoesäuren, aber auch Peroxy- $\alpha$ -Naphtoesäure und Magnesiummonoperphthalat, (b) die aliphatischen oder substituiert aliphatischen Peroxysäuren, wie Peroxylaurinsäure, Peroxystearinsäure,  $\epsilon$ -Phthalimidoperoxycapronsäure [Phthaloiminoperoxyhexansäure (PAP)], o-Carboxybenzamidoperoxycapronsäure, N-nonenylamidoperadipinsäure und N-nonenylamidopersuccinate, und (c) aliphatische und araliphatische Peroxydicarbonsäuren, wie 1,12-Diperoxydicarbonsäure, 1,9-Diperoxyazelaensäure, Diperoxysebacinsäure, Diperoxybrassylsäure, die Diperoxyphthalsäuren, 2-Decyldiperoxybutan-1,4-disäure, N,N-Terephthaloyl-di(6-aminopercapronsäure) können eingesetzt werden.

Werden die erfindungsgemäßen Mittel als maschinelle Geschirrspülmittel eingesetzt, so können diese Bleichaktivatoren enthalten, um beim Reinigen bei Temperaturen von 60 °C und darunter eine verbesserte Bleichwirkung zu erreichen. Als Bleichaktivatoren können Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxocarbonsäuren mit vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen, und/oder gegebenenfalls substituierte Perbenzoesäure ergeben, eingesetzt werden. Geeignet sind Substanzen, die O- und/oder N-Acylgruppen der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt sind mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylenylendiamin (TAED), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Glykolorile, insbesondere Tetraacetylglykoloril (TAGU), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat und 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran.

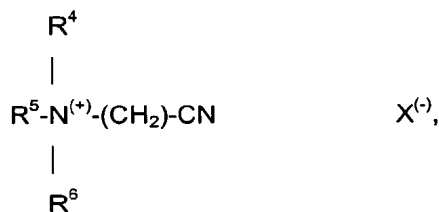
Weitere im Rahmen der vorliegenden Anmeldung bevorzugt eingesetzte Bleichaktivatoren sind Verbindungen aus der Gruppe der kationischen Nitrile, insbesondere kationische Nitril der Formel





in der  $\text{R}^1$  für -H, -CH<sub>3</sub>, einen C<sub>2-24</sub>-Alkyl- oder -Alkenylrest, einen substituierten C<sub>2-24</sub>-Alkyl- oder -Alkenylrest mit mindestens einem Substituenten aus der Gruppe -Cl, -Br, -OH, -NH<sub>2</sub>, -CN, einen Alkyl- oder Alkenylarylrest mit einer C<sub>1-24</sub>-Alkylgruppe, oder für einen substituierten Alkyl- oder Alkenylarylrest mit einer C<sub>1-24</sub>-Alkylgruppe und mindestens einem weiteren Substituenten am aromatischen Ring steht,  $\text{R}^2$  und  $\text{R}^3$  unabhängig voneinander ausgewählt sind aus -CH<sub>2</sub>-CN, -CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, -CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-OH, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH, -CH(OH)-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH, -CH<sub>2</sub>-CH(OH)-CH<sub>3</sub>, -CH(OH)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, -(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O)<sub>n</sub>H mit n = 1, 2, 3, 4, 5 oder 6 und X ein Anion ist.

In besonders bevorzugten erfindungsgemäßen Mitteln ist ein kationisches Nitril der Formel



enthalten, in der  $\text{R}^4$ ,  $\text{R}^5$  und  $\text{R}^6$  unabhängig voneinander ausgewählt sind aus -CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, -CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>3</sub>, wobei  $\text{R}^4$  zusätzlich auch -H sein kann und X ein Anion ist, wobei vorzugsweise  $\text{R}^5 = \text{R}^6 = -\text{CH}_3$  und insbesondere  $\text{R}^4 = \text{R}^5 = \text{R}^6 = -\text{CH}_3$  gilt und Verbindungen der Formeln  $(\text{CH}_3)_3\text{N}^{(+)}\text{CH}_2\text{-CN X}^-$ ,  $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{N}^{(+)}\text{CH}_2\text{-CN X}^-$ ,  $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}^{(+)}\text{CH}_2\text{-CN X}^-$ ,  $(\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3))_3\text{N}^{(+)}\text{CH}_2\text{-CN X}^-$ , oder  $(\text{HO-CH}_2\text{-CH}_2)_3\text{N}^{(+)}\text{CH}_2\text{-CN X}^-$  besonders bevorzugt sind, wobei aus der Gruppe dieser Substanzen wiederum das kationische Nitril der Formel  $(\text{CH}_3)_3\text{N}^{(+)}\text{CH}_2\text{-CN X}^-$ , in welcher  $\text{X}^-$  für ein Anion steht, das aus der Gruppe Chlorid, Bromid, Iodid, Hydrogensulfat, Methosulfat, p-Toluolsulfonat (Tosylat) oder Xyloisulfonat ausgewählt ist, besonders bevorzugt wird.

Zusätzlich zu den konventionellen Bleichaktivatoren oder an deren Stelle können auch sogenannte Bleichkatalysatoren in die Mittel eingearbeitet werden. Bei diesen Stoffen handelt es sich um bleichverstärkende Übergangsmetallsalze bzw. Übergangsmetallkomplexe wie beispielsweise Mn-, Fe-, Co-, Ru- oder Mo-Salenkomplexe oder -carbonylkomplexe. Auch Mn-, Fe-, Co-, Ru-, Mo-, Ti-, V- und Cu-Komplexe mit N-haltigen Tripod-Liganden sowie Co-, Fe-, Cu- und Ru-Amminkomplexe sind als Bleichkatalysatoren verwendbar.

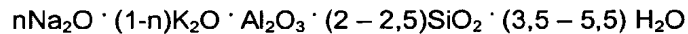
Neben den genannten Inhaltsstoffen Bleichmittel und Bleichaktivator sind Gerüststoffe weitere wichtige Inhaltsstoffe von Wasch- oder Reinigungsmitteln. In den erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmitteln können dabei alle üblicherweise in diesen Mitteln eingesetzten Gerüststoffe enthalten sein, insbesondere also Zeolithe, Silikate, Carbonate, organische Cobuilder und – wo keine ökologischen Vorurteile gegen ihren Einsatz bestehen – auch die Phosphate.

Geeignete kristalline, schichtförmige Natriumsilikate besitzen die allgemeine Formel  $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ , wobei M Natrium oder Wasserstoff bedeutet, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Bevorzugte kristalline Schichtsilikate der angegebenen Formel sind solche, in denen M für Natrium steht und x die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl  $\beta$ - als auch  $\delta$ -Natriumdisilikate  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  bevorzugt.

Einsetzbar sind auch amorphe Natriumsilikate mit einem Modul  $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$  von 1:2 bis 1:3,3, vorzugsweise von 1:2 bis 1:2,8 und insbesondere von 1:2 bis 1:2,6, welche löseverzögert sind und Sekundärwascheigenschaften aufweisen. Die Löseverzögerung gegenüber herkömmlichen amorphen Natriumsilikaten kann dabei auf verschiedene Weise, beispielsweise durch Oberflächenbehandlung, Compoundierung, Kompaktierung/ Verdichtung oder durch Übertrocknung hervorgerufen worden sein. Im Rahmen dieser Erfindung wird unter dem Begriff "amorph" auch "röntgenamorph" verstanden. Dies heißt, daß die Silikate bei Röntgenbeugungsexperimenten keine scharfen Röntgenreflexe liefern, wie sie für kristalline Substanzen typisch sind, sondern allenfalls ein oder mehrere Maxima der gestreuten Röntgenstrahlung, die eine Breite von mehreren Gradeinheiten des Beugungswinkels aufweisen. Es kann jedoch sehr wohl sogar zu besonders guten Buildereigenschaften führen, wenn die Silikatpartikel bei Elektronenbeugungsexperimenten verwaschene oder sogar scharfe Beugungsmaxima liefern. Dies ist so zu interpretieren, daß die Produkte mikrokristalline Bereiche der Größe 10 bis einige Hundert nm aufweisen, wobei Werte bis max. 50 nm und insbesondere bis max. 20 nm bevorzugt sind. Derartige sogenannte röntgenamorphe Silikate weisen ebenfalls eine Löseverzögerung gegenüber den herkömmlichen Wassergläsern auf. Insbesondere bevorzugt sind verdichtete/kompaktierte amorphe Silikate, compoundierte amorphe Silikate und übertrocknete röntgenamorphe Silikate.

Der einsetzbare feinkristalline, synthetische und gebundenes Wasser enthaltende Zeolith ist vorzugsweise Zeolith A und/oder P. Als Zeolith P wird Zeolith MAP® (Handelsprodukt der Firma Crosfield) besonders bevorzugt. Geeignet sind jedoch auch Zeolith X sowie Mischungen aus A, X und/oder P. Kommerziell erhältlich und im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt einsetzbar ist beispielsweise auch ein Co-Kristallisat aus Zeolith X und Zeolith A (ca. 80 Gew.-%

Zeolith X), das von der Firma CONDEA Augusta S.p.A. unter dem Markennamen VEGOBOND AX<sup>®</sup> vertrieben wird und durch die Formel



beschrieben werden kann. Geeignete Zeolithe weisen eine mittlere Teilchengröße von weniger als 10 µm (Volumenverteilung; Meßmethode: Coulter Counter) auf und enthalten vorzugsweise 18 bis 22 Gew.-%, insbesondere 20 bis 22 Gew.-% an gebundenem Wasser.

Selbstverständlich ist auch ein Einsatz der allgemein bekannten Phosphate als Buildersubstanzen möglich, sofern ein derartiger Einsatz nicht aus ökologischen Gründen vermieden werden sollte. Geeignet sind insbesondere die Natriumsalze der Orthophosphate, der Pyrophosphate und insbesondere der Tripolyphosphate. Zur Vermeidung von Wiederholungen wird für eine ausführliche Beschreibung dieser Phosphate auf die obigen Ausführungen verwiesen.

Brauchbare organische Gerüstsubstanzen sind beispielsweise die in Form ihrer Alkali- und insbesondere Natriumsalze einsetzbaren Polycarbonsäuren, wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren, Aminocarbonsäuren, Nitrilotriessigsäure (NTA), sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist, sowie Mischungen aus diesen. Bevorzugte Salze sind die Salze der Polycarbonsäuren wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren und Mischungen aus diesen.

Als weitere Bestandteile können Alkaliträger zugegen sein. Als Alkaliträger gelten Alkalimetallhydroxide, Alkalimetallcarbonate, Alkalimetallhydrogencarbonate, Alkalimetall-sesquicarbonat, Alkalisilikate, Alkalimetasilikate, und Mischungen der vorgenannten Stoffe, wobei im Sinne dieser Erfindung bevorzugt die Alkalicarbonate, insbesondere Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat oder Natriumsesquicarbonat eingesetzt werden.

Werden die erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittel für das maschinelle Geschirrspülen eingesetzt, so sind wasserlösliche Builder bevorzugt, da sie auf Geschirr und harten Oberflächen in der Regel weniger dazu tendieren, unlösliche Rückstände zu bilden. Übliche Builder sind die niedermolekularen Polycarbonsäuren und ihre Salze, die homopolymeren und copolymeren Polycarbonsäuren und ihre Salze, die Carbonate, Phosphate und Silikate. Bevorzugt werden zur Herstellung von Tabletten für das maschinelle Geschirrspülen Trinatriumcitrat und/oder Pentanatriumtripolyphosphat und/oder Natriumcarbonat und/oder Natriumbicarbonat und/oder Gluconate und/oder silikatische Builder aus der Klasse der Disilikate

und/oder Metasilikate eingesetzt. Besonders bevorzugt ist ein Buildersystem enthaltend eine Mischung aus Tripolyphosphat und Natriumcarbonat. Ebenfalls besonders bevorzugt ist ein Buildersystem, das eine Mischung aus Tripolyphosphat und Natriumcarbonat und Natriumdisilikat enthält.

Als organische Cobuilder können in den Reinigungsmitteln im Rahmen der vorliegenden Erfindung insbesondere Polycarboxylate / Polycarbonsäuren, polymere Polycarboxylate, Asparaginsäure, Polyacetale, Dextrine, weitere organische Cobuilder (siehe unten) sowie Phosphonate eingesetzt werden. Diese Stoffklassen werden nachfolgend beschrieben.

Brauchbare organische Gerüstsubstanzen sind beispielsweise die in Form ihrer Natriumsalze einsetzbaren Polycarbonsäuren, wobei unter Polycarbonsäuren solche Carbonsäuren verstanden werden, die mehr als eine Säurefunktion tragen. Beispielsweise sind dies Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Zuckersäuren, Aminocarbonsäuren, Nitrilotriessigsäure (NTA), sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist, sowie Mischungen aus diesen. Bevorzugte Salze sind die Salze der Polycarbonsäuren wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Methylglycindiessigsäure, Zuckersäuren und Mischungen aus diesen.

Auch die Säuren an sich können eingesetzt werden. Die Säuren besitzen neben ihrer Builderwirkung typischerweise auch die Eigenschaft einer Säuerungskomponente und dienen somit auch zur Einstellung eines niedrigeren und mildernden pH-Wertes von Wasch- oder Reinigungsmitteln. Insbesondere sind hierbei Citronensäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Gluconsäure und beliebige Mischungen aus diesen zu nennen.

Als Builder sind weiter polymere Polycarboxylate geeignet, dies sind beispielsweise die Alkalimetallsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, beispielsweise solche mit einer relativen Molekülmasse von 500 bis 70000 g/mol.

Bei den für polymere Polycarboxylate angegebenen Molmassen handelt es sich im Sinne dieser Schrift um gewichtsmittlere Molmassen  $M_w$  der jeweiligen Säureform, die grundsätzlich mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) bestimmt wurden, wobei ein UV-Detektor eingesetzt wurde. Die Messung erfolgte dabei gegen einen externen Polyacrylsäure-Standard, der aufgrund seiner strukturellen Verwandtschaft mit den untersuchten Polymeren realistische Molgewichtswerte liefert. Diese Angaben weichen deutlich von den Molgewichtsangaben ab, bei denen Polystyrolsulfonsäuren als Standard eingesetzt werden. Die gegen Polystyrolsulfonsäuren gemessenen Molmassen sind in der Regel deutlich höher als die in dieser Schrift angegebenen Molmassen.

Geeignete Polymere sind insbesondere Polyacrylate, die bevorzugt eine Molekülmasse von 1000 bis 20000 g/mol aufweisen. Aufgrund ihrer überlegenen Löslichkeit können aus dieser Gruppe wiederum die kurzkettigen Polyacrylate, die Molmassen von 1000 bis 10000 g/mol, und besonders bevorzugt von 1200 bis 4000 g/mol, aufweisen, bevorzugt sein.

Besonders bevorzugt werden in den erfindungsgemäßen Mitteln sowohl Polyacrylate als auch Copolymere aus ungesättigten Carbonsäuren, Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren sowie gegebenenfalls weiteren ionischen oder nichtionogenen Monomeren eingesetzt. Die Sulfonsäuregruppen-haltigen Copolymere werden in der Folge ausführlich beschrieben.

Es lassen sich aber auch erfindungsgemäße Produkte, welche als sogenannte „3in1“-Produkte die herkömmlichen Reiniger, Klarspüler und eine Salzersatzfunktion in sich vereinen, bereitstellen. Hierzu sind erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel bevorzugt, die zusätzlich 0,1 bis 70 Gew.-% an Copolymeren aus

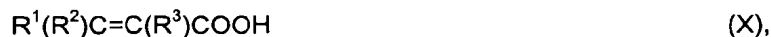
- i) ungesättigten Carbonsäuren
- ii) Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren
- iii) gegebenenfalls weiteren ionischen oder nichtionogenen Monomeren

enthalten.

Diese Copolymere bewirken, daß die mit solchen Mitteln behandelten Geschirrtteile bei nachfolgenden Reinigungsvorgängen deutlich sauberer werden, als Geschirrtteile, die mit herkömmlichen Mitteln gespült wurden.

Als zusätzlicher positiver Effekt tritt eine Verkürzung der Trocknungszeit der mit dem Reinigungsmittel behandelten Geschirrtteile auf, d.h. der Verbraucher kann nach dem Ablauf des Reinigungsprogramms das Geschirr früher aus der Maschine nehmen und wiederbenutzen. Unter *Trocknungszeit* wird im Rahmen der erfindungsgemäßen Lehre im allgemeinen die wortsinngemäße Bedeutung verstanden, also die Zeit, die verstreicht, bis eine in einer Geschirrspülmaschine behandelte Geschirroberfläche getrocknet ist, im besonderen aber die Zeit, die verstreicht, bis 90 % einer mit einem Reinigungs- oder Klarspülmittel in konzentrierter oder verdünnter Form behandelten Oberfläche getrocknet ist.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind ungesättigte Carbonsäuren der Formel X als Monomer bevorzugt,



in der  $R^1$  bis  $R^3$  unabhängig voneinander für  $-H$   $-CH_3$ , einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen geradkettigen oder verzweigten, ein- oder mehrfach ungesättigten Alkenylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, mit  $-NH_2$ ,  $-OH$  oder  $-COOH$  substituierte Alkyl- oder Alkenylreste wie vorstehend definiert oder für  $-COOH$  oder  $-COOR^4$  steht, wobei  $R^4$  ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist.

Unter den ungesättigten Carbonsäuren, die sich durch die Formel X beschreiben lassen, sind insbesondere Acrylsäure ( $R^1 = R^2 = R^3 = H$ ), Methacrylsäure ( $R^1 = R^2 = H$ ;  $R^3 = CH_3$ ) und/oder Maleinsäure ( $R^1 = COOH$ ;  $R^2 = R^3 = H$ ) bevorzugt.

Bei den Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren sind solche der Formel XI bevorzugt,



in der  $R^5$  bis  $R^7$  unabhängig voneinander für  $-H$   $-CH_3$ , einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen geradkettigen oder verzweigten, ein- oder mehrfach ungesättigten Alkenylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, mit  $-NH_2$ ,  $-OH$  oder  $-COOH$  substituierte Alkyl- oder Alkenylreste wie vorstehend definiert oder für  $-COOH$  oder  $-COOR^4$  steht, wobei  $R^4$  ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist, und X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus  $-(CH_2)_n-$  mit  $n = 0$  bis 4,  $-COO-(CH_2)_k-$  mit  $k = 1$  bis 6,  $-C(O)-NH-C(CH_3)_2-$  und  $-C(O)-NH-CH(CH_2CH_3)-$ .

Unter diesen Monomeren bevorzugt sind solche der Formeln XIa, XIb und/oder XIc,



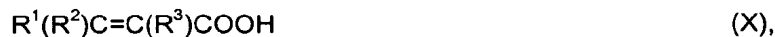
in denen  $R^6$  und  $R^7$  unabhängig voneinander ausgewählt sind aus  $-H$ ,  $-CH_3$ ,  $-CH_2CH_3$ ,  $-CH_2CH_2CH_3$ ,  $-CH(CH_3)_2$  und  $X$  für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus  $-(CH_2)_n-$  mit  $n = 0$  bis 4,  $-COO-(CH_2)_k-$  mit  $k = 1$  bis 6,  $-C(O)-NH-C(CH_3)_2-$  und  $-C(O)-NH-CH(CH_2CH_3)-$ .

Besonders bevorzugte Sulfonsäuregruppen-haltige Monomere sind dabei 1-Acrylamido-1-propansulfonsäure ( $X = -C(O)NH-CH(CH_2CH_3)-$  in Formel XIa), 2-Acrylamido-2-propansulfonsäure ( $X = -C(O)NH-C(CH_3)_2$  in Formel XIa), 2-Acrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure ( $X = -C(O)NH-CH(CH_3)CH_2-$  in Formel XIa), 2-Methacrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure ( $X = -C(O)NH-CH(CH_3)CH_2-$  in Formel XIb), 3-Methacrylamido-2-hydroxy-propansulfonsäure ( $X = -C(O)NH-CH_2CH(OH)CH_2-$  in Formel XIb), Allylsulfonsäure ( $X = CH_2$  in Formel IIa), Methallylsulfonsäure ( $X = CH_2$  in Formel XIb), Allyloxybenzolsulfonsäure ( $X = -CH_2-O-C_6H_4-$  in Formel XIa), Methallyloxybenzolsulfonsäure ( $X = -CH_2-O-C_6H_4-$  in Formel XIb), 2-Hydroxy-3-(2-propenyloxy)propansulfonsäure, 2-Methyl-2-propen-1-sulfonsäure ( $X = CH_2$  in Formel XIb), Styrolsulfonsäure ( $X = C_6H_4$  in Formel XIa), Vinylsulfonsäure ( $X$  nicht vorhanden in Formel XIa), 3-Sulfopropylacrylat ( $X = -C(O)NH-CH_2CH_2CH_2-$  in Formel XIa), 3-Sulfopropylmethacrylat ( $X = -C(O)NH-CH_2CH_2CH_2-$  in Formel XIb), Sulfomethacrylamid ( $X = -C(O)NH-$  in Formel XIb), Sulfomethylmethacrylamid ( $X = -C(O)NH-CH_2-$  in Formel XIb) sowie wasserlösliche Salze der genannten Säuren.

Als weitere ionische oder nichtionogene Monomere kommen insbesondere ethylenisch ungesättigte Verbindungen in Betracht. Vorzugsweise beträgt der Gehalt der erfindungsgemäß eingesetzten Polymere an Monomeren der Gruppe iii) weniger als 20 Gew.-%, bezogen auf das Polymer. Besonders bevorzugt zu verwendende Polymere bestehen lediglich aus Monomeren der Gruppen i) und ii).

Zusammenfassend sind Copolymere aus

- i) ungesättigten Carbonsäuren der Formel X.



in der  $R^1$  bis  $R^3$  unabhängig voneinander für  $-H$ ,  $-CH_3$ , einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen geradkettigen oder verzweigten, ein- oder mehrfach ungesättigten Alkenylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, mit  $-NH_2$ ,  $-OH$  oder  $-COOH$  substituierte Alkyl- oder Alkenylreste wie vorstehend definiert oder für  $-COOH$  oder  $-$

COOR<sup>4</sup> steht, wobei R<sup>4</sup> ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist,

- ii) Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren der Formel XI



in der R<sup>5</sup> bis R<sup>7</sup> unabhängig voneinander für -H -CH<sub>3</sub>, einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen geradkettigen oder verzweigten, ein- oder mehrfach ungesättigten Alkenylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, mit -NH<sub>2</sub>, -OH oder -COOH substituierte Alkyl- oder Alkenylreste wie vorstehend definiert oder für -COOH oder -COOR<sup>4</sup> steht, wobei R<sup>4</sup> ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist, und X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>- mit n = 0 bis 4, -COO-(CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>- mit k = 1 bis 6, -C(O)-NH-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>- und -C(O)-NH-CH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)-

- iii) gegebenenfalls weiteren ionischen oder nichtionogenen Monomeren

besonders bevorzugt.

Besonders bevorzugte Copolymere bestehen aus

- i) einer oder mehrerer ungesättigter Carbonsäuren aus der Gruppe Acrylsäure, Methacrylsäure und/oder Maleinsäure
- ii) einem oder mehreren Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren der Formeln XIa, XIb und/oder XIc:



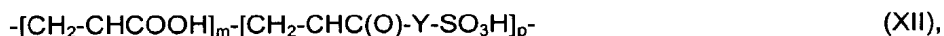


in der  $R^6$  und  $R^7$  unabhängig voneinander ausgewählt sind aus  $-H$ ,  $-CH_3$ ,  $-CH_2CH_3$ ,  $-CH_2CH_2CH_3$ ,  $-CH(CH_3)_2$  und  $X$  für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus  $-(CH_2)_n-$  mit  $n = 0$  bis 4,  $-COO-(CH_2)_k-$  mit  $k = 1$  bis 6,  $-C(O)-NH-C(CH_3)_2-$  und  $-C(O)-NH-CH(CH_2CH_3)-$

iii) gegebenenfalls weiteren ionischen oder nichtionogenen Monomeren.

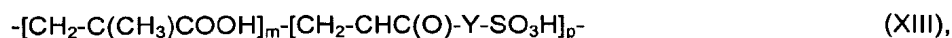
Die in den Mitteln enthaltenen Copolymere können die Monomere aus den Gruppen i) und ii) sowie gegebenenfalls iii) in variierenden Mengen enthalten, wobei sämtliche Vertreter aus der Gruppe i) mit sämtlichen Vertretern aus der Gruppe ii) und sämtlichen Vertretern aus der Gruppe iii) kombiniert werden können. Besonders bevorzugte Polymere weisen bestimmte Struktureinheiten auf, die nachfolgend beschrieben werden.

So sind beispielsweise erfindungsgemäße Mittel bevorzugt, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie ein oder mehrere Copolymere enthalten, die Struktureinheiten der Formel XII



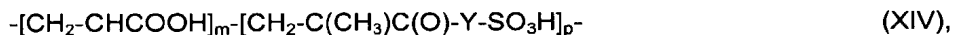
enthalten, in der  $m$  und  $p$  jeweils für eine ganze natürliche Zahl zwischen 1 und 2000 sowie  $Y$  für eine Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, wobei Spacergruppen, in denen  $Y$  für  $-O-(CH_2)_n-$  mit  $n = 0$  bis 4, für  $-O-(C_6H_4)-$ , für  $-NH-C(CH_3)_2-$  oder  $-NH-CH(CH_2CH_3)-$  steht, bevorzugt sind.

Diese Polymere werden durch Copolymerisation von Acrylsäure mit einem Sulfonsäuregruppenhaltigen Acrylsäurederivat hergestellt. Copolymerisiert man das Sulfonsäuregruppenhaltige Acrylsäurederivat mit Methacrylsäure, gelangt man zu einem anderen Polymer, dessen Einsatz in den erfindungsgemäßen Mitteln ebenfalls bevorzugt und dadurch gekennzeichnet ist, daß die Mittel ein oder mehrere Copolymere enthalten, die Struktureinheiten der Formel XIII

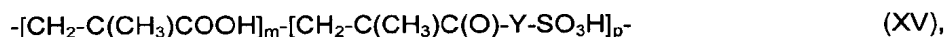


enthalten, in der m und p jeweils für eine ganze natürliche Zahl zwischen 1 und 2000 sowie Y für eine Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, wobei Spacergruppen, in denen Y für  $-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-$  mit  $n = 0$  bis 4, für  $-\text{O}-(\text{C}_6\text{H}_4)-$ , für  $-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$  oder  $-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$  steht, bevorzugt sind.

Völlig analog lassen sich Acrylsäure und/oder Methacrylsäure auch mit Sulfonsäuregruppenhaltigen Methacrylsäurederivaten copolymerisieren, wodurch die Struktureinheiten im Molekül verändert werden. So sind erfindungsgemäße Mittel, die ein oder mehrere Copolymere enthalten, welche Struktureinheiten der Formel XIV

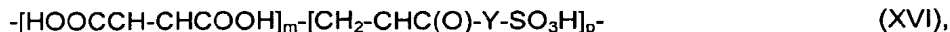


enthalten, in der m und p jeweils für eine ganze natürliche Zahl zwischen 1 und 2000 sowie Y für eine Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, wobei Spacergruppen, in denen Y für  $-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-$  mit  $n = 0$  bis 4, für  $-\text{O}-(\text{C}_6\text{H}_4)-$ , für  $-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$  oder  $-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$  steht, bevorzugt sind, ebenfalls eine bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung, genau wie auch Mittel bevorzugt sind, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie ein oder mehrere Copolymere enthalten, die Struktureinheiten der Formel XV

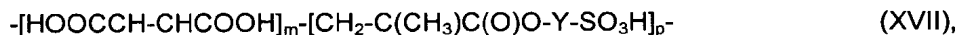


enthalten, in der m und p jeweils für eine ganze natürliche Zahl zwischen 1 und 2000 sowie Y für eine Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, wobei Spacergruppen, in denen Y für  $-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-$  mit  $n = 0$  bis 4, für  $-\text{O}-(\text{C}_6\text{H}_4)-$ , für  $-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$  oder  $-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$  steht, bevorzugt sind.

Anstelle von Acrylsäure und/oder Methacrylsäure bzw. in Ergänzung hierzu kann auch Maleinsäure als besonders bevorzugtes Monomer aus der Gruppe i) eingesetzt werden. Man gelangt auf diese Weise zu erfindungsgemäß bevorzugten Mitteln, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie ein oder mehrere Copolymere enthalten, die Struktureinheiten der Formel XVI

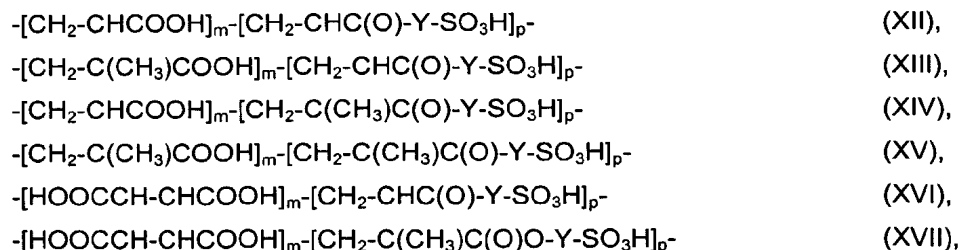


enthalten, in der m und p jeweils für eine ganze natürliche Zahl zwischen 1 und 2000 sowie Y für eine Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, wobei Spacergruppen, in denen Y für  $-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-$  mit  $n = 0$  bis 4, für  $-\text{O}-(\text{C}_6\text{H}_4)-$ , für  $-\text{NH-C}(\text{CH}_3)_2-$  oder  $-\text{NH-CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$  steht, bevorzugt sind und zu Mitteln, welche dadurch gekennzeichnet sind, daß sie ein oder mehrere Copolymere enthalten, die Struktureinheiten der Formel XVII



enthalten, in der m und p jeweils für eine ganze natürliche Zahl zwischen 1 und 2000 sowie Y für eine Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, wobei Spacergruppen, in denen Y für  $-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-$  mit  $n = 0$  bis 4, für  $-\text{O}-(\text{C}_6\text{H}_4)-$ , für  $-\text{NH-C}(\text{CH}_3)_2-$  oder  $-\text{NH-CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$  steht, bevorzugt sind.

Zusammenfassend sind erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel bevorzugt, die als Inhaltsstoff b) ein oder mehrere Copolymere enthält, die Struktureinheiten der Formeln XII und/oder XIII und/oder XIV und/oder XV und/oder XVI und/oder XVII



enthalten, in denen m und p jeweils für eine ganze natürliche Zahl zwischen 1 und 2000 sowie Y für eine Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 24

Kohlenstoffatomen, wobei Spacergruppen, in denen Y für  $-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-$  mit  $n = 0$  bis 4, für  $-\text{O}-(\text{C}_6\text{H}_4)-$ , für  $-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$  oder  $-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$  steht, bevorzugt sind.

In den Polymeren können die Sulfonsäuregruppen ganz oder teilweise in neutralisierter Form vorliegen, d.h. daß das acide Wasserstoffatom der Sulfonsäuregruppe in einigen oder allen Sulfonsäuregruppen gegen Metallionen, vorzugsweise Alkalimetallionen und insbesondere gegen Natriumionen, ausgetauscht sein kann. Entsprechende Mittel, die dadurch gekennzeichnet sind, daß die Sulfonsäuregruppen im Copolymer teil- oder vollneutralisiert vorliegen, sind erfindungsgemäß bevorzugt.

Die Monomerenverteilung der in den erfindungsgemäßen Mitteln eingesetzten Copolymeren beträgt bei Copolymeren, die nur Monomere aus den Gruppen i) und ii) enthalten, vorzugsweise jeweils 5 bis 95 Gew.-% i) bzw. ii), besonders bevorzugt 50 bis 90 Gew.-% Monomer aus der Gruppe i) und 10 bis 50 Gew.-% Monomer aus der Gruppe ii), jeweils bezogen auf das Polymer.

Bei Terpolymeren sind solche besonders bevorzugt, die 20 bis 85 Gew.-% Monomer aus der Gruppe i), 10 bis 60 Gew.-% Monomer aus der Gruppe ii) sowie 5 bis 30 Gew.-% Monomer aus der Gruppe iii) enthalten.

Die Molmasse der in den erfindungsgemäßen Mitteln eingesetzten Polymere kann variiert werden, um die Eigenschaften der Polymere dem gewünschten Verwendungszweck anzupassen. Bevorzugte maschinelle Geschirrspülmittel sind dadurch gekennzeichnet, daß die Copolymere Molmassen von 2000 bis 200.000  $\text{g mol}^{-1}$ , vorzugsweise von 4000 bis 25.000  $\text{g mol}^{-1}$  und insbesondere von 5000 bis 15.000  $\text{g mol}^{-1}$  aufweisen.

Der Gehalt an einem oder mehreren Copolymeren in den erfindungsgemäßen Mitteln kann je nach Anwendungszweck und gewünschter Produktleistung variieren, wobei bevorzugte erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel dadurch gekennzeichnet sind, daß sie das bzw. die Copolymer(e) in Mengen von 0,25 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise von 0,5 bis 35 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,75 bis 20 Gew.-% und insbesondere von 1 bis 15 Gew.-% enthalten.

Wie bereits weiter oben erwähnt, werden in den erfindungsgemäßen Mitteln besonders bevorzugt sowohl Polyacrylate als auch die vorstehend beschriebenen Copolymere aus ungesättigten Carbonsäuren, Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren sowie gegebenenfalls weiteren ionischen oder nichtionogenen Monomeren eingesetzt. Die Polyacrylate wurden dabei weiter oben ausführlich beschrieben. Besonders bevorzugt sind Kombinationen aus den vorstehend beschriebenen Sulfonsäuregruppen-haltigen Copolymeren mit Polyacrylaten niedriger Molmasse,

beispielsweise im Bereich zwischen 1000 und 4000 Dalton. Solche Polyacrylate sind kommerziell unter dem Handelsnamen Sokalan® PA15 bzw. Sokalan® PA25 (BASF) erhältlich.

Geeignet sind weiterhin copolymere Polycarboxylate, insbesondere solche der Acrylsäure mit Methacrylsäure und der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Maleinsäure. Als besonders geeignet haben sich Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure erwiesen, die 50 bis 90 Gew.-% Acrylsäure und 50 bis 10 Gew.-% Maleinsäure enthalten. Ihre relative Molekülmasse, bezogen auf freie Säuren, beträgt im allgemeinen 2000 bis 100000 g/mol, vorzugsweise 20000 bis 90000 g/mol und insbesondere 30000 bis 80000 g/mol.

Die (co-)polymeren Polycarboxylate können entweder als Pulver oder als wäßrige Lösung eingesetzt werden. Der Gehalt der Mittel an (co-)polymeren Polycarboxylaten beträgt vorzugsweise 0,5 bis 20 Gew.-%, insbesondere 3 bis 10 Gew.-%.

Zur Verbesserung der Wasserlöslichkeit können die Polymere auch Allylsulfonsäuren, wie beispielsweise Allyloxybenzolsulfonsäure und Methallylsulfonsäure, als Monomer enthalten.

Insbesondere bevorzugt sind auch biologisch abbaubare Polymere aus mehr als zwei verschiedenen Monomereinheiten, beispielsweise solche, die als Monomere Salze der Acrylsäure und der Maleinsäure sowie Vinylalkohol bzw. Vinylalkohol-Derivate oder die als Monomere Salze der Acrylsäure und der 2-Alkylallylsulfonsäure sowie Zucker-Derivate enthalten.

Weitere bevorzugte Copolymere weisen als Monomere vorzugsweise Acrolein und Acrylsäure/Acrylsäuresalze bzw. Acrolein und Vinylacetat auf.

Ebenso sind als weitere bevorzugte Buildersubstanzen polymere Aminodicarbonsäuren, deren Salze oder deren Vorläufersubstanzen zu nennen. Besonders bevorzugt sind Polyasparaginsäuren bzw. deren Salze und Derivate.

Weitere geeignete Buildersubstanzen sind Polyacetale, welche durch Umsetzung von Dialdehyden mit Polyolcarbonsäuren, welche 5 bis 7 C-Atome und mindestens 3 Hydroxylgruppen aufweisen, erhalten werden können. Bevorzugte Polyacetale werden aus Dialdehyden wie Glyoxal, Glutaraldehyd, Terephthalaldehyd sowie deren Gemischen und aus Polyolcarbonsäuren wie Gluconsäure und/oder Glucoheptonsäure erhalten.

Weitere geeignete organische Buildersubstanzen sind Dextrine, beispielsweise Oligomere bzw. Polymere von Kohlenhydraten, die durch partielle Hydrolyse von Stärken erhalten werden

können. Die Hydrolyse kann nach üblichen, beispielsweise säure- oder enzymkatalysierten Verfahren durchgeführt werden. Vorzugsweise handelt es sich um Hydrolyseprodukte mit mittleren Molmassen im Bereich von 400 bis 500000 g/mol. Dabei ist ein Polysaccharid mit einem Dextrose-Äquivalent (DE) im Bereich von 0,5 bis 40, insbesondere von 2 bis 30 bevorzugt, wobei DE ein gebräuchliches Maß für die reduzierende Wirkung eines Polysaccharids im Vergleich zu Dextrose, welche ein DE von 100 besitzt, ist. Brauchbar sind sowohl Maltodextrine mit einem DE zwischen 3 und 20 und Trockenglucosesirupe mit einem DE zwischen 20 und 37 als auch sogenannte Gelbdextrine und Weißdextrine mit höheren Molmassen im Bereich von 2000 bis 30000 g/mol.

Bei den oxidierten Derivaten derartiger Dextrine handelt es sich um deren Umsetzungsprodukte mit Oxidationsmitteln, welche in der Lage sind, mindestens eine Alkoholfunktion des Saccharidrings zur Carbonsäurefunktion zu oxidieren. Ein an C<sub>6</sub> des Saccharidrings oxidiertes Produkt kann besonders vorteilhaft sein.

Auch Oxydisuccinate und andere Derivate von Disuccinaten, vorzugsweise Ethylendiamindisuccinat, sind weitere geeignete Cobuilder. Dabei wird Ethylendiamin-N,N'-disuccinat (EDDS) bevorzugt in Form seiner Natrium- oder Magnesiumsalze verwendet. Weiterhin bevorzugt sind in diesem Zusammenhang auch Glycerindisuccinate und Glycerintrisuccinate. Geeignete Einsatzmengen liegen in zeolithhaltigen und/oder silicathaltigen Formulierungen bei 3 bis 15 Gew.-%.

Weitere brauchbare organische Cobuilder sind beispielsweise acetylierte Hydroxycarbonsäuren bzw. deren Salze, welche gegebenenfalls auch in Lactonform vorliegen können und welche mindestens 4 Kohlenstoffatome und mindestens eine Hydroxygruppe sowie maximal zwei Säuregruppen enthalten.

Eine weitere Substanzklasse mit Cobuildereigenschaften stellen die Phosphonate dar. Dabei handelt es sich insbesondere um Hydroxyalkan- bzw. Aminoalkanphosphonate. Unter den Hydroxyalkanphosphonaten ist das 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat (HEDP) von besonderer Bedeutung als Cobuilder. Es wird vorzugsweise als Natriumsalz eingesetzt, wobei das Dinatriumsalz neutral und das Tetranatriumsalz alkalisch (pH 9) reagiert. Als Aminoalkanphosphonate kommen vorzugsweise Ethylendiamintetramethylenphosphonat (EDTMP), Diethylentriaminpentamethylenphosphonat (DTPMP) sowie deren höhere Homologe in Frage. Sie werden vorzugsweise in Form der neutral reagierenden Natriumsalze, z. B. als Hexanatriumsalz der EDTMP bzw. als Hepta- und Octa-Natriumsalz der DTPMP, eingesetzt. Als Builder wird dabei aus der Klasse der Phosphonate bevorzugt HEDP verwendet. Die Aminoalkanphosphonate besitzen zudem ein ausgeprägtes Schwermetallbindevermögen.

Dementsprechend kann es, insbesondere wenn die Mittel auch Bleiche enthalten, bevorzugt sein, Aminoalkanphosphonate, insbesondere DTPMP, einzusetzen, oder Mischungen aus den genannten Phosphonaten zu verwenden.

Darüber hinaus können alle Verbindungen, die in der Lage sind, Komplexe mit Erdalkalitionen auszubilden, als Cobuilder eingesetzt werden.

Bevorzugte Mittel enthalten im Rahmen der vorliegenden Anmeldung ein oder mehrere Tensid(e) aus den Gruppen der anionischen, nichtionischen, kationischen und/oder amphoteren Tenside.

Als Aniontenside in Säureform werden bevorzugt ein oder mehrere Stoffe aus der Gruppe der Carbonsäuren, der Schwefelsäurehalbesten und der Sulfonsäuren, vorzugsweise aus der Gruppe der Fettsäuren, der Fettalkylschwefelsäuren und der Alkylarylsulfonsäuren, eingesetzt. Um ausreichende oberflächenaktive Eigenschaften aufzuweisen, sollten die genannten Verbindungen dabei über längerkettige Kohlenwasserstoffreste verfügen, also im Alkyl- oder Alkenylrest mindestens 6 C-Atome aufweisen. Üblicherweise liegen die C-Kettenverteilungen der Aniontenside im Bereich von 6 bis 40, vorzugsweise 8 bis 30 und insbesondere 12 bis 22 Kohlenstoffatome.

Carbonsäuren, die in Form ihrer Alkalimetallsalze als Seifen in Wasch- und Reinigungsmitteln Verwendung finden, werden technisch größtenteils aus nativen Fetten und Ölen durch Hydrolyse gewonnen. Während die bereits im vergangenen Jahrhundert durchgeführte alkalische Verseifung direkt zu den Alkalisalzen (Seifen) führte, wird heute großtechnisch zur Spaltung nur Wasser eingesetzt, das die Fette in Glycerin und die freien Fettsäuren spaltet. Großtechnisch angewendete Verfahren sind beispielsweise die Spaltung im Autoklaven oder die kontinuierliche Hochdruckspaltung. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung als Aniontensid in Säureform einsetzbare Carbonsäuren sind beispielsweise Hexansäure (Capronsäure), Heptansäure (Önanthsäure), Octansäure (Caprylsäure), Nonansäure (Pelargonsäure), Decansäure (Caprinsäure), Undecansäure usw.. Bevorzugt ist im Rahmen der vorliegenden Verbindung der Einsatz von Fettsäuren wie Dodecansäure (Laurinsäure), Tetradecansäure (Myristinsäure), Hexadecansäure (Palmitinsäure), Octadecansäure (Stearinsäure), Eicosansäure (Arachinsäure), Docosansäure (Behensäure), Tetracosansäure (Lignocerinsäure), Hexacosansäure (Cerotinsäure), Triacotansäure (Melissinsäure) sowie der ungesättigten Spezies 9c-Hexadecensäure (Palmitoleinsäure), 6c-Octadecensäure (Petroselinensäure), 6t-Octadecensäure (Petroselaidinsäure), 9c-Octadecensäure (Ölsäure), 9t-Octadecensäure ((Elaidinsäure), 9c,12c-Octadecadiensäure (Linolsäure), 9t,12t-Octadecadiensäure (Linolaidinsäure) und 9c,12c,15c-Octadecatreinsäure (Linolensäure). Aus Kostengründen ist es bevorzugt, nicht die reinen Spezies einzusetzen, sondern technische Gemische der einzelnen Säuren, wie sie aus der Fettspaltung

zugänglich sind. Solche Gemische sind beispielsweise Koskosölfettsäure (ca. 6 Gew.-% C<sub>8</sub>, 6 Gew.-% C<sub>10</sub>, 48 Gew.-% C<sub>12</sub>, 18 Gew.-% C<sub>14</sub>, 10 Gew.-% C<sub>16</sub>, 2 Gew.-% C<sub>18</sub>, 8 Gew.-% C<sub>18'</sub>, 1 Gew.-% C<sub>18''</sub>), Palmkernölfettsäure (ca. 4 Gew.-% C<sub>8</sub>, 5 Gew.-% C<sub>10</sub>, 50 Gew.-% C<sub>12</sub>, 15 Gew.-% C<sub>14</sub>, 7 Gew.-% C<sub>16</sub>, 2 Gew.-% C<sub>18</sub>, 15 Gew.-% C<sub>18'</sub>, 1 Gew.-% C<sub>18''</sub>), Talgfettsäure (ca. 3 Gew.-% C<sub>14</sub>, 26 Gew.-% C<sub>16</sub>, 2 Gew.-% C<sub>16'</sub>, 2 Gew.-% C<sub>17</sub>, 17 Gew.-% C<sub>18</sub>, 44 Gew.-% C<sub>18'</sub>, 3 Gew.-% C<sub>18''</sub>, 1 Gew.-% C<sub>18'''</sub>), gehärtete Talgfettsäure (ca. 2 Gew.-% C<sub>14</sub>, 28 Gew.-% C<sub>16</sub>, 2 Gew.-% C<sub>17</sub>, 63 Gew.-% C<sub>18</sub>, 1 Gew.-% C<sub>18'</sub>), technische Ölsäure (ca. 1 Gew.-% C<sub>12</sub>, 3 Gew.-% C<sub>14</sub>, 5 Gew.-% C<sub>16</sub>, 6 Gew.-% C<sub>16'</sub>, 1 Gew.-% C<sub>17</sub>, 2 Gew.-% C<sub>18</sub>, 70 Gew.-% C<sub>18'</sub>, 10 Gew.-% C<sub>18''</sub>, 0,5 Gew.-% C<sub>18'''</sub>), technische Palmitin/Stearinsäure (ca. 1 Gew.-% C<sub>12</sub>, 2 Gew.-% C<sub>14</sub>, 45 Gew.-% C<sub>16</sub>, 2 Gew.-% C<sub>17</sub>, 47 Gew.-% C<sub>18</sub>, 1 Gew.-% C<sub>18'</sub>) sowie Sojabohnenölfettsäure (ca. 2 Gew.-% C<sub>14</sub>, 15 Gew.-% C<sub>16</sub>, 5 Gew.-% C<sub>18</sub>, 25 Gew.-% C<sub>18'</sub>, 45 Gew.-% C<sub>18''</sub>, 7 Gew.-% C<sub>18'''</sub>).

Schwefelsäurehalbester längerkettiger Alkohole sind ebenfalls Aniontenside in ihrer Säureform und im Rahmen der vorliegenden Erfindung einsetzbar. Ihre Alkalimetall-, insbesondere Natriumsalze, die Fettalkoholsulfate, sind großtechnisch aus Fettalkoholen zugänglich, welche mit Schwefelsäure, Chlorsulfonsäure, Amidosulfonsäure oder Schwefeltrioxid zu den betreffenden Alkylschwefelsäuren umgesetzt und nachfolgend neutralisiert werden. Die Fettalkohole werden dabei aus den betreffenden Fettsäuren bzw. Fettsäuregemischen durch Hochdruckhydrierung der Fettsäuremethylester gewonnen. Der mengenmäßig bedeutendste industrielle Prozeß zur Herstellung von Fettalkylschwefelsäuren ist die Sulfierung der Alkohole mit SO<sub>3</sub>/Luft-Gemischen in speziellen Kaskaden-, Fallfilm- oder Röhrenbündelreaktoren.

Eine weitere Klasse von Aniontensidsäuren, die erfindungsgemäß eingesetzt werden kann, sind die Alkyletherschwefelsäuren, deren Salze, die Alkylethersulfate, sich im Vergleich zu den Alkylsulfaten durch eine höhere Wasserlöslichkeit und geringere Empfindlichkeit gegen Wasserhärte (Löslichkeit der Ca-Salze) auszeichnen. Alkyletherschwefelsäuren werden wie die Alkylschwefelsäuren aus Fettalkoholen synthetisiert, welche mit Ethylenoxid zu den betreffenden Fettalkoholethoxylaten umgesetzt werden. Anstelle von Ethylenoxid kann auch Propylenoxid eingesetzt werden. Die nachfolgende Sulfonierung mit gasförmigem Schwefeltrioxid in Kurzzeit-Sulfierreaktoren liefert Ausbeuten über 98% an den betreffenden Alkyletherschwefelsäuren.

Auch Alkansulfonsäuren und Olefinsulfonsäuren sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung als Aniontenside in Säureform einsetzbar. Alkansulfonsäuren können die Sulfonsäuregruppe terminal gebunden (primäre Alkansulfonsäuren) oder entlang der C-Kette enthalten (sekundäre Alkansulfonsäuren), wobei lediglich die sekundären Alkansulfonsäuren kommerzielle Bedeutung besitzen. Diese werden durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation linearer Kohlenwasserstoffe hergestellt. Bei der Sulfochlorierung nach *Reed* werden n-Paraffine mit Schwefeldioxid und Chlor unter Bestrahlung mit UV-Licht zu den entsprechenden Sulfochloriden umgesetzt, die bei



Hydrolyse mit Alkalien direkt die Alkansulfonate, bei Umsetzung mit Wasser die Alkansulfonsäuren, liefern. Da bei der Sulfochlorierung Di- und Polysulfochloride sowie Chlorkohlenwasserstoffe als Nebenprodukte der radikalischen Reaktion auftreten können, wird die Reaktion üblicherweise nur bis zu Umsetzungsgraden von 30% durchgeführt und danach abgebrochen.

Ein anderer Prozeß zur Herstellung von Alkansulfonsäuren ist die Sulfoxidation, bei der n-Paraffine unter Bestrahlung mit UV-Licht mit Schwefeldioxid und Sauerstoff umgesetzt werden. Bei dieser Radikalreaktion entstehen sukzessive Alkylsulfonylradikale, die mit Sauerstoff zu den Alkylpersulfonylradiaklen weiter reagieren. Die Reaktion mit unumgesetztem Paraffin liefert ein Alkylradikal und die Alkylpersulfonsäure, welche in ein Alkylperoxysulfonylradikal und ein Hydroxylradikal zerfällt. Die Reaktion der beiden Radikale mit unumgesetztem Paraffin liefert die Alkylsulfonsäuren bzw. Wasser, welches mit Alkylpersulfonsäure und Schwefeldioxid zu Schwefelsäure reagiert. Um die Ausbeute an den beiden Endprodukten Alkylsulfonsäure und Schwefelsäure möglichst hoch zu halten und Nebenreaktionen zu unterdrücken, wird diese Reaktion üblicherweise nur bis zu Umsetzungsgraden von 1% durchgeführt und danach abgebrochen.

Olefinsulfonate werden technisch durch Reaktion von  $\alpha$ -Olefinen mit Schwefeltrioxid hergestellt. Hierbei bilden sich intermediär Zwitterionen, welche sich zu sogenannten Sultonen cyclisieren. Unter geeigneten Bedingungen (alkalische oder saure Hydrolyse) reagieren diese Sultone zu Hydroxylalkansulfonsäuren bzw. Alkansulfonsäuren, welche beide ebenfalls als Aniontensidsäuren eingesetzt werden können.

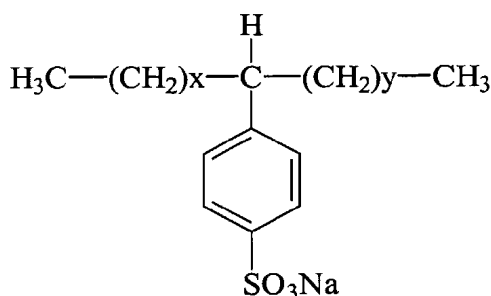
Alkylbenzolsulfonate als leistungsstarke anionische Tenside sind seit den dreißiger Jahren unseres Jahrhunderts bekannt. Damals wurden durch Monochlorierung von Kogasin-Fractionen und subsequeute Friedel-Crafts-Alkylierung Alkylbenzole hergestellt, die mit Oleum sulfoniert und mit Natronlauge neutralisiert wurden. Anfang der fünfziger Jahre wurde zur Herstellung von Alkylbenzolsulfonaten Propylen zu verzweigtem  $\alpha$ -Dodecylen tetramerisiert und das Produkt über eine Friedel-Crafts-Reaktion unter Verwendung von Aluminiumtrichlorid oder Fluorwasserstoff zum Tetrapropylenbenzol umgesetzt, das nachfolgend sulfoniert und neutralisiert wurde. Diese ökonomische Möglichkeit der Herstellung von Tetrapropylenbenzolsulfonaten (TPS) führte zum Durchbruch dieser Tensidklasse, die nachfolgend die Seifen als Haupttensid in Wasch- und Reinigungsmitteln verdrängte.

Aufgrund der mangelnden biologischen Abbaubarkeit von TPS bestand die Notwendigkeit, neue Alkylbenzolsulfonate darzustellen, die sich durch ein verbessertes ökologische Verhalten auszeichnen. Diese Erfordernisse werden von linearen Alkylbenzolsulfonaten erfüllt, welche heute

die fast ausschließlich hergestellten Alkylbenzolsulfonate sind und mit dem Kurzzeichen ABS bzw. LAS belegt werden.

Lineare Alkylbenzolsulfonate werden aus linearen Alkylbenzolen hergestellt, welche wiederum aus linearen Olefinen zugänglich sind. Hierzu werden großtechnisch Petroleumfraktionen mit Molekularsieben in die n-Paraffine der gewünschten Reinheit aufgetrennt und zu den n-Olefinen dehydriert, wobei sowohl  $\alpha$ - als auch i-Olefine resultieren. Die entstandenen Olefine werden dann in Gegenwart saurer Katalysatoren mit Benzol zu den Alkylbenzolen umgesetzt, wobei die Wahl des Friedel-Crafts-Katalysators einen Einfluß auf die Isomerenverteilung der entstehenden linearen Alkylbenzole hat: Bei Verwendung von Aluminiumtrichlorid liegt der Gehalt der 2-Phenyl-Isomere in der Mischung mit den 3-, 4-, 5- und anderen Isomeren bei ca. 30 Gew.-%, wird hingegen Fluorwasserstoff als Katalysator eingesetzt, läßt sich der Gehalt an 2-Phenyl-Isomer auf ca. 20 Gew.-% senken. Die Sulfonierung der linearen Alkylbenzole schließlich gelingt heute großtechnisch mit Oleum, Schwefelsäure oder gasförmigem Schwefeltrioxid, wobei letzteres die weitaus größte Bedeutung hat. Zur Sulfonierung werden spezielle Film- oder Rohrbündelreaktoren eingesetzt, die als Produkt eine 97 Gew.-%ige Alkylbenzolsulfonsäure (ABSS) liefern, die im Rahmen der vorliegenden Erfindung als Aniontensidsäure einsetzbar ist.

Durch Wahl des Neutralisationsmittels lassen sich aus den ABSS die unterschiedlichsten Salze, d.h. Alkylbenzolsulfonate, gewinnen. Aus Gründen der Ökonomie ist es hierbei bevorzugt, die Alkalimetallsalze und unter diesen bevorzugt die Natriumsalze der ABSS herzustellen und einzusetzen. Diese lassen sich durch die allgemeine Formel XVIII beschreiben:



(XVIII),

in der die Summe aus x und y üblicherweise zwischen 5 und 13 liegt. Erfindungsgemäß bevorzugt als Aniontensid in Säureform sind  $\text{C}_{8-16^-}$ , vorzugsweise  $\text{C}_{9-13^-}$ -Alkylbenzolsulfonsäuren. Es ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung weiterhin bevorzugt,  $\text{C}_{8-16^-}$ , vorzugsweise  $\text{C}_{9-13^-}$ -Alkylbenzolsulfonsäuren einzusetzen, die sich von Alkylbenzolen ableiten, welche einen Tetralingehalt unter 5 Gew.-%, bezogen auf das Alkylbenzol, aufweisen. Weiterhin bevorzugt ist es, Alkylbenzolsulfonsäuren zu verwenden, deren Alkylbenzole nach dem HF-Verfahren

hergestellt wurden, so daß die eingesetzten C<sub>8-16</sub>-, vorzugsweise C<sub>9-13</sub>-Alkybenzolsulfonsäuren einen Gehalt an 2-Phenyl-Isomer unter 22 Gew.-%, bezogen auf die Alkybenzolsulfonsäure, aufweisen.

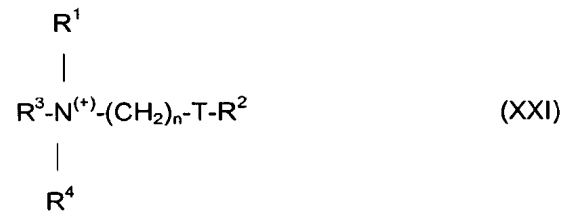
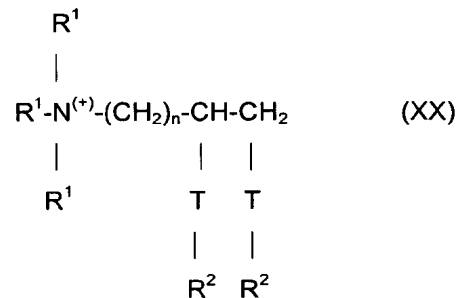
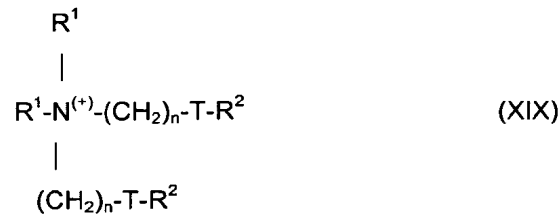
Die vorstehend genannten Aniontenside in ihrer Säureform können alleine oder in Mischung miteinander eingesetzt werden. Es ist aber auch möglich und bevorzugt, daß dem Aniontensid in Säureform vor der Zugabe auf das/die Trägermaterial(ien) weitere, vorzugsweise saure, Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln in Mengen von 0,1 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise von 1 bis 15 Gew.-% und insbesondere von 2 bis 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht der umzusetzenden Mischung, zugemischt werden.

Selbstverständlich ist es auch möglich, die Aniontenside teil- oder vollneutralisiert einzusetzen. Diese Salze können dann als Lösung, Suspension oder Emulsion in der Granulierflüssigkeit vorliegen, aber auch als Feststoff Bestandteil des Feststoffbetts sein. Als Kationen für solche Aniontenside bieten sich neben den Alkalimetallen (hier insbesondere nach Anspruch- und K-Salze) Ammonium- sowie Mono-, Di- oder Triethanolalkonium-Ionen an. Anstelle von Mono-, Di- oder Triethanolamin können auch die analogen Vertreter des Mono-, Di- oder Trimethanolamins bzw. solche der Alkanolamine höherer Alkohole quaterniert und als Kation zugegen sein.

Auch Kationtenside lassen sich mit Vorteil als Aktivsubstanz einsetzen. Das Kationtensid kann dabei in seiner Lieferform direkt in den Mischer gegeben werden, oder in Form einer flüssigen bis pastösen Kationtensid-Zubereitungsform auf den festen Träger aufgedüst werden. Solche Kationtensid-Zubereitungsformen lassen sich beispielsweise durch Mischen handelsüblicher Kationtenside mit Hilfsstoffen wie nichtionischen Tensiden, Polyethylenglycolen oder Polyolen herstellen. Auch niedere Alkohole wie Ethanol und Isopropanol können eingesetzt werden, wobei die Menge an solchen niederen Alkoholen in der flüssigen Kationtensid-Zubereitungsform aus den obengenannten Gründen unter 10 Gew.-% liegen sollte.

Als Kationtenside kommen für die erfindungsgemäßen Mittel alle üblichen Stoffe in Betracht, wobei Kationtenside mit textilweichmachender Wirkung deutlich bevorzugt sind.

Die erfindungsgemäßen Mittel können als kationische Aktivsubstanzen mit textilweichmachender Wirkung ein oder mehrerer kationische, textilweichmachende Mittel der Formeln XIX, XX oder XXI enthalten:



worin jede Gruppe  $R^1$  unabhängig voneinander ausgewählt ist aus  $C_{1-6}$ -Alkyl-, -Alkenyl- oder -Hydroxyalkylgruppen; jede Gruppe  $R^2$  unabhängig voneinander ausgewählt ist aus  $C_{8-28}$ -Alkyl- oder -Alkenylgruppen;  $R^3 = R^1$  oder  $(CH_2)_n-T-R^2$ ;  $R^4 = R^1$  oder  $R^2$  oder  $(CH_2)_n-T-R^2$ ;  $T = -CH_2-$ ,  $-O-$ ,  $-CO-$  oder  $-CO-O-$  und  $n$  eine ganze Zahl von 0 bis 5 ist.

In bevorzugten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung enthält die Wasch- oder Reinigungsmittelzusammensetzung zusätzlich Niotensid(e) als Aktivsubstanz.

Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z.B. aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise  $C_{12-14}$ -Alkohole mit 3 EO oder 4 EO,  $C_{9-11}$ -Alkohol mit 7 EO,  $C_{13-15}$ -Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8

EO, C<sub>12-18</sub>-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C<sub>12-14</sub>-Alkohol mit 3 EO und C<sub>12-18</sub>-Alkohol mit 5 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Talgfettalkohol mit 14 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO.

Außerdem können als weitere nichtionische Tenside auch Alkylglykoside der allgemeinen Formel RO(G)<sub>x</sub> eingesetzt werden, in der R einen primären geradkettigen oder methylverzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet und G das Symbol ist, das für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glucose, steht. Der Oligomerisierungsgrad x, der die Verteilung von Monoglykosiden und Oligoglykosiden angibt, ist eine beliebige Zahl zwischen 1 und 10; vorzugsweise liegt x bei 1,2 bis 1,4.

Eine weitere Klasse bevorzugt eingesetzter nichtionischer Tenside, die entweder als alleiniges nichtionisches Tensid oder in Kombination mit anderen nichtionischen Tensiden eingesetzt werden, sind alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette, insbesondere Fettsäuremethylester.

Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid, und der Fettsäurealkanolamide können geeignet sein. Die Menge dieser nichtionischen Tenside beträgt vorzugsweise nicht mehr als die der ethoxylierten Fettalkohole, insbesondere nicht mehr als die Hälfte davon.

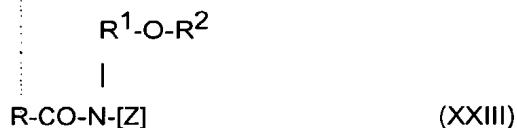
Weitere geeignete Tenside sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel XXII,



in der RCO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R<sup>1</sup> für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und [Z] für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen

steht. Bei den Polyhydroxyfettsäureamiden handelt es sich um bekannte Stoffe, die üblicherweise durch reduktive Aminierung eines reduzierenden Zuckers mit Ammoniak, einem Alkylamin oder einem Alkanolamin und nachfolgende Acylierung mit einer Fettsäure, einem Fettsäurealkylester oder einem Fettsäurechlorid erhalten werden können.

Zur Gruppe der Polyhydroxyfettsäureamide gehören auch Verbindungen der Formel XXIII,



in der R für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen, R<sup>1</sup> für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und R<sup>2</sup> für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest oder einen Oxy-Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht, wobei C<sub>1-4</sub>-Alkyl- oder Phenylreste bevorzugt sind und [Z] für einen linearen Polyhydroxyalkylrest steht, dessen Alkylkette mit mindestens zwei Hydroxylgruppen substituiert ist, oder alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder propoxylierte Derivate dieses Restes.

[Z] wird vorzugsweise durch reduktive Aminierung eines reduzierten Zuckers erhalten, beispielsweise Glucose, Fructose, Maltose, Lactose, Galactose, Mannose oder Xylose. Die N-Alkoxy- oder N-Aryloxy-substituierten Verbindungen können dann durch Umsetzung mit Fettsäuremethylestern in Gegenwart eines Alkoxids als Katalysator in die gewünschten Polyhydroxyfettsäureamide überführt werden.

Es ist für viele Anwendungen besonders bevorzugt, wenn das Verhältnis von Aniontensid(en) zu Niotensid(en) zwischen 10:1 und 1:10, vorzugsweise zwischen 7,5:1 und 1:5 und insbesondere zwischen 5:1 und 1:2 beträgt. Bevorzugt sind dabei erfindungsgemäße Behälter, die Tensid(e), vorzugsweise anionische(s) und/oder nichtionische(s) Tensid(e), in Mengen von 5 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise von 7,5 bis 70 Gew.-%, besonders bevorzugt von 10 bis 60 Gew.-% und insbesondere von 12,5 bis 50 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht der umschlossenen Feststoffe, enthalten.

Wie bereits erwähnt, beschränkt sich der Einsatz von Tensiden bei Reinigungsmitteln für das maschinelle Geschirrspülen vorzugsweise auf den Einsatz nichtionischer Tenside in geringen Mengen. Erfindungsgemäße Mittel für das maschinelle Geschirrspülen enthalten daher vorzugsweise nur bestimmte nichtionische Tenside, die nachstehend beschrieben sind. Als Tenside werden in maschinellen Geschirrspülmitteln üblicherweise lediglich schwachschäumende

nichtionische Tenside eingesetzt. Vertreter aus den Gruppen der anionischen, kationischen oder amphoteren Tenside haben dagegen eine geringere Bedeutung. Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z.B. aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C<sub>12-14</sub>-Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C<sub>9-11</sub>-Alkohol mit 7 EO, C<sub>13-15</sub>-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C<sub>12-18</sub>-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C<sub>12-14</sub>-Alkohol mit 3 EO und C<sub>12-18</sub>-Alkohol mit 5 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingeeengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Talgfettalkohol mit 14 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO.

Insbesondere bei Reinigungsmitteln für das maschinelle Geschirrspülen ist es bevorzugt, daß diese ein nichtionisches Tensid enthalten, das einen Schmelzpunkt oberhalb Raumtemperatur aufweist, bevorzugt ein nichtionisches Tensid mit einem Schmelzpunkt oberhalb von 20°C. Bevorzugt einzusetzende nichtionische Tenside weisen Schmelzpunkte oberhalb von 25°C auf, besonders bevorzugt einzusetzende nichtionische Tenside haben Schmelzpunkte zwischen 25 und 60°C, insbesondere zwischen 26,6 und 43,3°C.

Geeignete nichtionische Tenside, die Schmelz- bzw. Erweichungspunkte im genannten Temperaturbereich aufweisen, sind beispielsweise schwachschäumende nichtionische Tenside, die bei Raumtemperatur fest oder hochviskos sein können. Werden bei Raumtemperaturhochviskose Niotenside eingesetzt, so ist bevorzugt, daß diese eine Viskosität oberhalb von 20 Pas, vorzugsweise oberhalb von 35 Pas und insbesondere oberhalb 40 Pas aufweisen. Auch Niotenside, die bei Raumtemperatur wachsartige Konsistenz besitzen, sind bevorzugt.

Bevorzugt als bei Raumtemperatur feste einzusetzende Niotenside stammen aus den Gruppen der alkoxylierten Niotenside, insbesondere der ethoxylierten primären Alkohole und Mischungen dieser Tenside mit strukturell komplizierter aufgebauten Tensiden wie

Polyoxypropylen/Polyoxyethylen/Polyoxypropylen (PO/EO/PO)-Tenside. Solche (PO/EO/PO)-Niotenside zeichnen sich darüberhinaus durch gute Schaumkontrolle aus.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das nichtionische Tensid mit einem Schmelzpunkt oberhalb Raumtemperatur ein ethoxyliertes Niotensid, das aus der Reaktion von einem Monohydroxyalkanol oder Alkylphenol mit 6 bis 20 C-Atomen mit vorzugsweise mindestens 12 Mol, besonders bevorzugt mindestens 15 Mol, insbesondere mindestens 20 Mol Ethylenoxid pro Mol Alkohol bzw. Alkylphenol hervorgegangen ist.

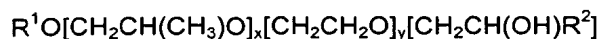
Ein besonders bevorzugtes bei Raumtemperatur festes, einzusetzendes Niotensid wird aus einem geradkettigen Fettalkohol mit 16 bis 20 Kohlenstoffatomen (C<sub>16-20</sub>-Alkohol), vorzugsweise einem C<sub>18</sub>-Alkohol und mindestens 12 Mol, vorzugsweise mindestens 15 Mol und insbesondere mindestens 20 Mol Ethylenoxid gewonnen. Hierunter sind die sogenannten „narrow range ethoxylates“ (siehe oben) besonders bevorzugt.

Das bei Raumtemperatur feste Niotensid besitzt vorzugsweise zusätzlich Propylenoxideinheiten im Molekül. Vorzugsweise machen solche PO-Einheiten bis zu 25 Gew.-%, besonders bevorzugt bis zu 20 Gew.-% und insbesondere bis zu 15 Gew.-% der gesamten Molmasse des nichtionischen Tensids aus. Besonders bevorzugte nichtionische Tenside sind ethoxylierte Monohydroxyalkanele oder Alkylphenole, die zusätzlich Polyoxyethylen-Polyoxypropylen Blockcopolymerseinheiten aufweisen. Der Alkohol- bzw. Alkylphenolteil solcher Niotensidmoleküle macht dabei vorzugsweise mehr als 30 Gew.-%, besonders bevorzugt mehr als 50 Gew.-% und insbesondere mehr als 70 Gew.-% der gesamten Molmasse solcher Niotenside aus.

Weitere besonders bevorzugt einzusetzende Niotenside mit Schmelzpunkten oberhalb Raumtemperatur enthalten 40 bis 70% eines Polyoxypropylen/Polyoxyethylen/Polyoxypropylen-Blockpolymerblends, der 75 Gew.-% eines umgekehrten Block-Copolymers von Polyoxyethylen und Polyoxypropylen mit 17 Mol Ethylenoxid und 44 Mol Propylenoxid und 25 Gew.-% eines Block-Copolymers von Polyoxyethylen und Polyoxypropylen, initiiert mit Trimethylolpropan und enthaltend 24 Mol Ethylenoxid und 99 Mol Propylenoxid pro Mol Trimethylolpropan.

Nichtionische Tenside, die mit besonderem Vorzug eingesetzt werden können, sind beispielsweise unter dem Namen Poly Tergent<sup>®</sup> SLF-18 von der Firma Olin Chemicals erhältlich.

Ein weiter bevorzugtes Tensid läßt sich durch die Formel





beschreiben, in der  $R^1$  für einen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 18 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus steht,  $R^2$  einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus bezeichnet und x für Werte zwischen 0,5 und 1,5 und y für einen Wert von mindestens 15 steht.

Weitere bevorzugt einsetzbare Niotenside sind die endgruppenverschlossenen Poly(oxyalkylierten) Niotenside der Formel



in der  $R^1$  und  $R^2$  für lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen stehen,  $R^3$  für H oder einen Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, 2-Butyl- oder 2-Methyl-2-Butylrest steht, x für Werte zwischen 1 und 30, k und j für Werte zwischen 1 und 12, vorzugsweise zwischen 1 und 5 stehen. Wenn der Wert  $x \geq 2$  ist, kann jedes  $R^3$  in der obenstehenden Formel unterschiedlich sein.  $R^1$  und  $R^2$  sind vorzugsweise lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, wobei Reste mit 8 bis 18 C-Atomen besonders bevorzugt sind. Für den Rest  $R^3$  sind H,  $-CH_3$  oder  $-CH_2CH_3$  besonders bevorzugt. Besonders bevorzugte Werte für x liegen im Bereich von 1 bis 20, insbesondere von 6 bis 15.

Wie vorstehend beschrieben, kann jedes  $R^3$  in der obenstehenden Formel unterschiedlich sein, falls  $x \geq 2$  ist. Hierdurch kann die Alkylenoxideinheit in der eckigen Klammer variiert werden. Steht x beispielsweise für 3, kann der Rest  $R^3$  ausgewählt werden, um Ethylenoxid- ( $R^3 = H$ ) oder Propylenoxid- ( $R^3 = CH_3$ ) Einheiten zu bilden, die in jedweder Reihenfolge aneinandergesetzt sein können, beispielsweise (EO)(PO)(EO), (EO)(EO)(PO), (EO)(EO)(EO), (PO)(EO)(PO), (PO)(PO)(EO) und (PO)(PO)(PO). Der Wert 3 für x ist hierbei beispielhaft gewählt worden und kann durchaus größer sein, wobei die Variationsbreite mit steigenden x-Werten zunimmt und beispielsweise eine große Anzahl (EO)-Gruppen, kombiniert mit einer geringen Anzahl (PO)-Gruppen einschließt, oder umgekehrt.

Insbesondere bevorzugte endgruppenverschlossenen Poly(oxyalkylierte) Alkohole der obenstehenden Formel weisen Werte von k = 1 und j = 1 auf, so daß sich die vorstehende Formel zu



vereinfacht. In der letztgenannten Formel sind  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  wie oben definiert und  $x$  steht für Zahlen von 1 bis 30, vorzugsweise von 1 bis 20 und insbesondere von 6 bis 18. Besonders bevorzugt sind Tenside, bei denen die Reste  $R^1$  und  $R^2$  9 bis 14 C-Atome aufweisen,  $R^3$  für H steht und  $x$  Werte von 6 bis 15 annimmt.

Erfindungsgemäße Mittel können zur Steigerung der Wasch-, beziehungsweise Reinigungsleistung Enzyme enthalten, wobei prinzipiell alle im Stand der Technik für diese Zwecke etablierten Enzyme einsetzbar sind. Hierzu gehören insbesondere Proteasen, Amylasen, Lipasen, Hemicellulasen, Cellulasen oder Oxidoreduktasen, sowie vorzugsweise deren Gemische. Diese Enzyme sind im Prinzip natürlichen Ursprungs; ausgehend von den natürlichen Molekülen stehen für den Einsatz in Wasch- und Reinigungsmitteln verbesserte Varianten zur Verfügung, die entsprechend bevorzugt eingesetzt werden. Erfindungsgemäße Mittel enthalten Enzyme vorzugsweise in Gesamtmengen von  $1 \times 10^{-6}$  bis 5 Gewichts-Prozent bezogen auf aktives Protein. Die Proteinkonzentration kann mit Hilfe bekannter Methoden, zum Beispiel dem BCA-Verfahren (Bicinchoninsäure; 2,2'-Bichinoly-4,4'-dicarbonsäure) oder dem Biuret-Verfahren bestimmt werden.

Unter den Proteasen sind solche vom Subtilisin-Typ bevorzugt. Beispiele hierfür sind die Subtilisine BPN' und Carlsberg, die Protease PB92, die Subtilisine 147 und 309, die Alkalische Protease aus *Bacillus lentus*, Subtilisin DY und die den Subtilasen, nicht mehr jedoch den Subtilisinen im engeren Sinne zuzuordnenden Enzyme Thermitase, Proteinase K und die Proteasen TW3 und TW7. Subtilisin Carlsberg ist in weiterentwickelter Form unter dem Handelsnamen Alcalase® von der Firma Novozymes A/S, Bagsværd, Dänemark, erhältlich. Die Subtilisine 147 und 309 werden unter den Handelsnamen Esperase®, beziehungsweise Savinase® von der Firma Novozymes vertrieben. Von der Protease aus *Bacillus lentus* DSM 5483 leiten sich die unter der Bezeichnung BLAP® geführten Varianten ab.

Weitere brauchbare Proteasen sind beispielsweise die unter den Handelsnamen Durazym®, Relase®, Everlase®, Nafizym, Natalase®, Kannase® und Ovozymes® von der Firma Novozymes, die unter den Handelsnamen, Purafect®, Purafect® OXP und Properase® von der Firma Genencor, das unter dem Handelsnamen Protosol® von der Firma Advanced Biochemicals Ltd., Thane, Indien, das unter dem Handelsnamen Wuxi® von der Firma Wuxi Snyder Bioproducts Ltd., China, die unter den Handelsnamen Proleather® und Protease P® von der Firma Amano Pharmaceuticals Ltd., Nagoya, Japan, und das unter der Bezeichnung Proteinase K-16 von der Firma Kao Corp., Tokyo, Japan, erhältlichen Enzyme.

Beispiele für erfindungsgemäß einsetzbare Amylasen sind die  $\alpha$ -Amylasen aus *Bacillus licheniformis*, aus *B. amyloliquefaciens* oder aus *B. stearothermophilus* sowie deren für den Einsatz in Wasch- und Reinigungsmitteln verbesserte Weiterentwicklungen. Das Enzym aus *B. licheniformis* ist von der Firma Novozymes unter dem Namen Termamyl® und von der Firma Genencor unter dem Namen Purastar®ST erhältlich. Weiterentwicklungsprodukte dieser  $\alpha$ -Amylase sind von der Firma Novozymes unter den Handelsnamen Duramyl® und Termamyl®ultra, von der Firma Genencor unter dem Namen Purastar®OxAm und von der Firma Daiwa Seiko Inc., Tokyo, Japan, als Keistase® erhältlich. Die  $\alpha$ -Amylase von *B. amyloliquefaciens* wird von der Firma Novozymes unter dem Namen BAN® vertrieben, und abgeleitete Varianten von der  $\alpha$ -Amylase aus *B. stearothermophilus* unter den Namen BSG® und Novamyl®, ebenfalls von der Firma Novozymes.

Desweiteren sind für diesen Zweck die  $\alpha$ -Amylase aus *Bacillus sp. A 7-7* (DSM 12368) und die Cyclodextrin-Glucanotransferase (CGTase) aus *B. agaradherens* (DSM 9948) hervorzuheben; ebenso sind Fusionsprodukte der genannten Moleküle einsetzbar.

Darüber hinaus sind die unter den Handelsnamen Fungamyl® von der Firma Novozymes erhältlichen Weiterentwicklungen der  $\alpha$ -Amylase aus *Aspergillus niger* und *A. oryzae* geeignet. Ein weiteres Handelsprodukt ist beispielsweise die Amylase-LT®.

Erfindungsgemäße Mittel können Lipasen oder Cutinasen, insbesondere wegen ihrer Triglycerid-spaltenden Aktivitäten enthalten, aber auch, um aus geeigneten Vorstufen *in situ* Persäuren zu erzeugen. Hierzu gehören beispielsweise die ursprünglich aus *Humicola lanuginosa* (*Thermomyces lanuginosus*) erhältlichen, beziehungsweise weiterentwickelten Lipasen, insbesondere solche mit dem Aminosäureaustausch D96L. Sie werden beispielsweise von der Firma Novozymes unter den Handelsnamen Lipolase®, Lipolase®Ultra, LipoPrime®, Lipozyme® und Lipex® vertrieben. Desweiteren sind beispielsweise die Cutinasen einsetzbar, die ursprünglich aus *Fusarium solani pisi* und *Humicola insolens* isoliert worden sind. Ebenso brauchbare Lipasen sind von der Firma Amano unter den Bezeichnungen Lipase CE®, Lipase P®, Lipase B®, beziehungsweise Lipase CES®, Lipase AKG®, Bacillis sp. Lipase®, Lipase AP®, Lipase M-AP® und Lipase AML® erhältlich. Von der Firma Genencor sind beispielsweise die Lipasen, beziehungsweise Cutinasen einsetzbar, deren Ausgangsenzyme ursprünglich aus *Pseudomonas mendocina* und *Fusarium solanii* isoliert worden sind. Als weitere wichtige Handelsprodukte sind die ursprünglich von der Firma Gist-Brocades vertriebenen Präparationen M1 Lipase® und Lipomax® und die von der Firma Meito Sangyo KK, Japan, unter den Namen Lipase MY-30®, Lipase OF® und Lipase PL® vertriebenen Enzyme zu erwähnen, ferner das Produkt Lumafast® von der Firma Genencor.

Erfindungsgemäße Mittel können, insbesondere wenn sie für die Behandlung von Textilien gedacht sind, Cellulasen enthalten, je nach Zweck als reine Enzyme, als Enzympräparationen oder in Form von Mischungen, in denen sich die einzelnen Komponenten vorteilhafterweise hinsichtlich ihrer verschiedenen Leistungsaspekte ergänzen. Zu diesen Leistungsaspekten zählen insbesondere Beiträge zur Primärwaschleistung, zur Sekundärwaschleistung des Mittels (Antiredepositionswirkung oder Vergrauungsinhibition) und Avivage (Gewebewirkung), bis hin zum Ausüben eines „stone washed“-Effekts.

Eine brauchbare pilzliche, Endoglucanase(EG)-reiche Cellulase-Präparation, beziehungsweise deren Weiterentwicklungen werden von der Firma Novozymes unter dem Handelsnamen Celluzyme<sup>®</sup> angeboten. Die ebenfalls von der Firma Novozymes erhältlichen Produkte Endolase<sup>®</sup> und Carezyme<sup>®</sup> basieren auf der 50 kD-EG, beziehungsweise der 43 kD-EG aus *H. insolens* DSM 1800. Weitere mögliche Handelsprodukte dieser Firma sind Cellusoft<sup>®</sup> und Renozyme<sup>®</sup>. Ebenso ist die 20 kD-EG Cellulase aus *Melanocarpus*, die von der Firma AB Enzymes, Finnland, unter den Handelsnamen Ecostone<sup>®</sup> und Biotouch<sup>®</sup> erhältlich ist, einsetzbar. Weitere Handelprodukte der Firma AB Enzymes sind Econase<sup>®</sup> und Ecopulp<sup>®</sup>. Eine weitere geeignete Cellulase aus *Bacillus sp.* CBS 670.93 ist von der Firma Genencor unter dem Handelsnamen Puradax<sup>®</sup> erhältlich. Weitere Handelsprodukte der Firma Genencor sind „Genencor detergent cellulase L“ und IndiAge<sup>®</sup>Neutra.

Erfindungsgemäße Mittel können weitere Enzyme enthalten, die unter dem Begriff Hemicellulasen zusammengefaßt werden. Hierzu gehören beispielsweise Mannanasen, Xanthanlyasen, Pektinlyasen (=Pektinasen), Pektinesterasen, Pektatlyasen, Xyloglucanasen (=Xylanasen), Pullulasen und  $\beta$ -Glucanasen. Geeignete Mannanasen sind beispielsweise unter den Namen Gamanase<sup>®</sup> und Pektinex AR<sup>®</sup> von der Firma Novozymes, unter dem Namen Rohapec<sup>®</sup> B1L von der Firma AB Enzymes und unter dem Namen Pyrolase<sup>®</sup> von der Firma Diversa Corp., San Diego, CA, USA erhältlich. Die aus *B. subtilis* gewonnene  $\beta$ -Glucanase ist unter dem Namen Cereflo<sup>®</sup> von der Firma Novozymes erhältlich.

Zur Erhöhung der bleichenden Wirkung können erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittel Oxidoreduktasen, beispielsweise Oxidasen, Oxygenasen, Katalasen, Peroxidasen, wie Halo-, Chloro-, Bromo-, Lignin-, Glucose- oder Mangan-peroxidasen, Dioxygenasen oder Laccasen (Phenoloxidasen, Polyphenoloxidasen) enthalten. Als geeignete Handelsprodukte sind Denilite<sup>®</sup> 1 und 2 der Firma Novozymes zu nennen. Vorteilhafterweise werden zusätzlich vorzugsweise organische, besonders bevorzugt aromatische, mit den Enzymen wechselwirkende Verbindungen zugegeben, um die Aktivität der betreffenden Oxidoreduktasen zu verstärken (Enhancer) oder um

bei stark unterschiedlichen Redoxpotentialen zwischen den oxidierenden Enzymen und den Anschmutzungen den Elektronenfluß zu gewährleisten (Mediatoren).

Die in erfindungsgemäßen Mitteln eingesetzten Enzyme stammen entweder ursprünglich aus Mikroorganismen, etwa der Gattungen *Bacillus*, *Streptomyces*, *Humicola*, oder *Pseudomonas*, und/oder werden nach an sich bekannten biotechnologischen Verfahren durch geeignete Mikroorganismen produziert, etwa durch transgene Expressionswirte der Gattungen *Bacillus* oder filamentöse Fungi.

Die Aufreinigung der betreffenden Enzyme erfolgt günstigerweise über an sich etablierte Verfahren, beispielsweise über Ausfällung, Sedimentation, Konzentrierung, Filtration der flüssigen Phasen, Mikrofiltration, Ultrafiltration, Einwirken von Chemikalien, Desodorierung oder geeignete Kombinationen dieser Schritte.

Erfindungsgemäßen Mitteln können die Enzyme in jeder nach dem Stand der Technik etablierten Form zugesetzt werden. Hierzu gehören beispielsweise die durch Granulation, Extrusion oder Lyophilisierung erhaltenen festen Präparationen oder, insbesondere bei flüssigen oder gelförmigen Mitteln, Lösungen der Enzyme, vorteilhafterweise möglichst konzentriert, wasserarm und/oder mit Stabilisatoren versetzt.

Alternativ können die Enzyme sowohl für die feste als auch für die flüssige Darreichungsform verkapselt werden, beispielsweise durch Sprühtrocknung oder Extrusion der Enzymlösung zusammen mit einem, vorzugsweise natürlichen Polymer oder in Form von Kapseln, beispielsweise solchen, bei denen die Enzyme wie in einem erstarrten Gel eingeschlossen sind oder in solchen vom Kern-Schale-Typ, bei dem ein enzymhaltiger Kern mit einer Wasser-, Luft- und/oder Chemikalien-undurchlässigen Schutzschicht überzogen ist. In aufgelagerten Schichten können zusätzlich weitere Wirkstoffe, beispielsweise Stabilisatoren, Emulgatoren, Pigmente, Bleich- oder Farbstoffe aufgebracht werden. Derartige Kapseln werden nach an sich bekannten Methoden, beispielsweise durch Schüttel- oder Rollgranulation oder in Fluid-bed-Prozessen aufgebracht. Vorteilhafterweise sind derartige Granulate, beispielsweise durch Aufbringen polymerer Filmbildner, staubarm und aufgrund der Beschichtung lagerstabil.

Weiterhin ist es möglich, zwei oder mehrere Enzyme zusammen zu konfektionieren, so daß ein einzelnes Granulat mehrere Enzymaktivitäten aufweist.

Ein in einem erfindungsgemäßen Mittel enthaltenes Protein und/oder Enzym kann besonders während der Lagerung gegen Schädigungen wie beispielsweise Inaktivierung, Denaturierung oder Zerfall etwa durch physikalische Einflüsse, Oxidation oder proteolytische Spaltung geschützt

werden. Bei mikrobieller Gewinnung der Proteine und/oder Enzyme ist eine Inhibierung der Proteolyse besonders bevorzugt, insbesondere wenn auch die Mittel Proteasen enthalten. Erfindungsgemäße Mittel können zu diesem Zweck Stabilisatoren enthalten; die Bereitstellung derartiger Mittel stellt eine bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung dar.

Eine Gruppe von Stabilisatoren sind reversible Proteaseinhibitoren. Häufig werden Benzamidin-Hydrochlorid, Borax, Borsäuren, Boronsäuren oder deren Salze oder Ester verwendet, darunter vor allem Derivate mit aromatischen Gruppen, etwa ortho-, meta- oder para-substituierte Phenylboronsäuren, beziehungsweise deren Salze oder Ester. Weiterhin sind Peptidaldehyde, das heißt Oligopeptide mit reduziertem C-Terminus geeignet. Als peptidische Proteaseinhibitoren sind unter anderem Ovomucoid und Leupeptin zu erwähnen; eine zusätzliche Option ist die Bildung von Fusionsproteinen aus Proteasen und Peptid-Inhibitoren.

Weitere Enzymstabilisatoren sind Aminoalkohole wie Mono-, Di-, Triethanol- und -Propanolamin und deren Mischungen, aliphatische Carbonsäuren bis zu C<sub>12</sub>, wie Bernsteinsäure, andere Dicarbonsäuren oder Salze der genannten Säuren. Auch endgruppenverschlossene Fettsäureamidalkoxylate sind als Stabilisatoren einsetzbar.

Niedere aliphatische Alkohole, vor allem aber Polyole, wie beispielsweise Glycerin, Ethylenglykol, Propylenglykol oder Sorbit sind weitere häufig eingesetzte Enzymstabilisatoren. Weiterhin schützt auch Di-Glycerinphosphat gegen Denaturierung durch physikalische Einflüsse. Ebenso werden Calciumsalze verwendet, wie beispielsweise Calciumacetat oder Calcium-Formiat sowie Magnesiumsalze.

Polyamid-Oligomere oder polymere Verbindungen wie Lignin, wasserlösliche Vinyl-Copolymere oder, wie Cellulose-Ether, Acryl-Polymere und/oder Polyamide stabilisieren die Enzym-Präparation unter anderem gegenüber physikalischen Einflüssen oder pH-Wert-Schwankungen. Polyamin-N-Oxid-enthaltende Polymere wirken gleichzeitig als Enzymstabilisatoren und als Farbübertragungsinhibitoren. Andere polymere Stabilisatoren sind die linearen C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub> Polyoxyalkylene. Alkylpolyglycoside können gemäß den ebenfalls die enzymatischen Komponenten des erfindungsgemäßen Mittels stabilisieren und sogar in ihrer Leistung steigern. Vernetzte N-haltige Verbindungen erfüllen eine Doppelfunktion als Soil-release-Agentien und als Enzym-Stabilisatoren.

Reduktionsmittel und Antioxidantien wie Natrium-Sulfit oder reduzierende Zucker erhöhen die Stabilität der Enzyme gegenüber oxidativem Zerfall.

Bevorzugt werden Kombinationen von Stabilisatoren verwendet, beispielsweise aus Polyolen, Borsäure und/oder Borax, die Kombination von Borsäure oder Borat, reduzierenden Salzen und Bernsteinsäure oder anderen Dicarbonsäuren oder die Kombination von Borsäure oder Borat mit Polyolen oder Polyaminoverbindungen und mit reduzierenden Salzen. Die Wirkung von Peptid-Aldehyd-Stabilisatoren kann durch die Kombination mit Borsäure und/oder Borsäurederivaten und Polyolen gesteigert und gemäß durch die zusätzliche Verwendung von zweiwertigen Kationen, wie zum Beispiel Calcium-Ionen weiter verstärkt werden.

Besonders bevorzugt ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung der Einsatz flüssiger Enzymformulierungen. Hier sind erfindungsgemäße Mittel bevorzugt, die zusätzlich Enzyme und/oder Enzymzubereitungen, vorzugsweise feste und/oder flüssige Protease-Zubereitungen und/oder Amylase-Zubereitungen, in Mengen von 1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise von 1,5 bis 4,5 und insbesondere von 2 bis 4 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten.

Als Elektrolyte aus der Gruppe der anorganischen Salze kann eine breite Anzahl der verschiedensten Salze eingesetzt werden. Bevorzugte Kationen sind die Alkali- und Erdalkalimetalle, bevorzugte Anionen sind die Halogenide und Sulfate. Aus herstellungstechnischer Sicht ist der Einsatz von NaCl oder  $MgCl_2$  in den erfindungsgemäßen Granulaten bevorzugt.

Um den pH-Wert von Lösungen der erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittel in den gewünschten Bereich zu bringen, kann der Einsatz von pH-Stellmitteln angezeigt sein. Einsetzbar sind hier sämtliche bekannten Säuren bzw. Laugen, sofern sich ihr Einsatz nicht aus anwendungstechnischen oder ökologischen Gründen bzw. aus Gründen des Verbraucherschutzes verbietet. Üblicherweise überschreitet die Menge dieser Stellmittel 1 Gew.-% der Gesamtformulierung nicht.

Als Parfümöle bzw. Duftstoffe können im Rahmen der vorliegenden Erfindung einzelne Riechstoffverbindungen, z.B. die synthetischen Produkte vom Typ der Ester, Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe verwendet werden. Riechstoffverbindungen vom Typ der Ester sind z.B. Benzylacetat, Phenoxyethylisobutyrat, p-tert.-Butylcyclohexylacetat, Linalylacetat, Dimethylbenzyl-carbonylacetat, Phenylethylacetat, Linalylbenzoat, Benzylformiat, Ethylmethylphenyl-glycinat, Allylcyclohexylpropionat, Styrallylpropionat und Benzylsalicylat. Zu den Ethern zählen beispielsweise Benzylethylether, zu den Aldehyden z.B. die linearen Alkanale mit 8-18 C-Atomen, Citral, Citronellal, Citronellyloxyacetaldehyd, Cyclamenaldehyd, Hydroxycitronellal, Lilial und Bourgeonal, zu den Ketonen z.B. die Jonone,  $\alpha$ -Isomethylionon und Methyl-cedrylketon, zu den Alkoholen Anethol, Citronellol, Eugenol, Geraniol, Linalool, Phenylethylalkohol und Terpeneol, zu den Kohlenwasserstoffen gehören hauptsächlich die

Terpene wie Limonen und Pinen. Bevorzugt werden jedoch Mischungen verschiedener Riechstoffe verwendet, die gemeinsam eine ansprechende Duftnote erzeugen. Solche Parfümöle können auch natürliche Riechstoffgemische enthalten, wie sie aus pflanzlichen Quellen zugänglich sind, z.B. Pine-, Citrus-, Jasmin-, Patchouly-, Rosen- oder Ylang-Ylang-Öl. Ebenfalls geeignet sind Muskateller, Salbeiöl, Kamillenöl, Nelkenöl, Melissenöl, Minzöl, Zimtblätteröl, Lindenblütenöl, Wacholderbeeröl, Vetiveröl, Olibanumöl, Galbanumöl und Labdanumöl sowie Orangenblütenöl, Neroliöl, Orangenschalenöl und Sandelholzöl.

Die allgemeine Beschreibung der einsetzbaren Parfüme (siehe oben) stellt dabei allgemein die unterschiedlichen Substanzklassen von Riechstoffen dar. Um wahrnehmbar zu sein, muß ein Riechstoff flüchtig sein, wobei neben der Natur der funktionellen Gruppen und der Struktur der chemischen Verbindung auch die Molmasse eine wichtige Rolle spielt. So besitzen die meisten Riechstoffe Molmassen bis etwa 200 Dalton, während Molmassen von 300 Dalton und darüber eher eine Ausnahme darstellen. Auf Grund der unterschiedlichen Flüchtigkeit von Riechstoffen verändert sich der Geruch eines aus mehreren Riechstoffen zusammengesetzten Parfüms bzw. Duftstoffs während des Verdampfens, wobei man die Geruchseindrücke in "Kopfnote" (top note), "Herz- bzw. Mittelnote" (middle note bzw. body) sowie "Basisnote" (end note bzw. dry out) unterteilt. Da die Geruchswahrnehmung zu einem großen Teil auch auf der Geruchsintensität beruht, besteht die Kopfnote eines Parfüms bzw. Duftstoffs nicht allein aus leichtflüchtigen Verbindungen, während die Basisnote zum größten Teil aus weniger flüchtigen, d.h. haftesten Riechstoffen besteht. Bei der Komposition von Parfüms können leichter flüchtige Riechstoffe beispielsweise an bestimmte Fixative gebunden werden, wodurch ihr zu schnelles Verdampfen verhindert wird. Bei der nachfolgenden Einteilung der Riechstoffe in "leichter flüchtige" bzw. "hafteste" Riechstoffe ist also über den Geruchseindruck und darüber, ob der entsprechende Riechstoff als Kopf- oder Herznote wahrgenommen wird, nichts ausgesagt.

Durch eine geeignete Auswahl der genannten Duftstoffe bzw. Parfümöle kann sowohl der Geruch des wasserlöslichen oder wasserdispersierbaren Behältes als auch der Geruch, der von diesem Behälter umschlossenen Flüssigkeit (Produktduft), sowie, nach Beendigung des Reinigungs- und Pflegevorgangs, zusätzlich beispielsweise der Wäscheduft beeinflusst werden. Um einen unverwechselbaren Produktduft zu gewährleisten, werden insbesondere auch leichterflüchtige Riechstoffe eingesetzt, während zur Erzielung eines hinreichenden Wäschedufts die Verwendung hafterer Riechstoffe vorteilhaft ist. Haftere Riechstoffe, die im Rahmen der vorliegenden Erfindung einsetzbar sind, sind beispielsweise die ätherischen Öle wie Angelikawurzelöl, Anisöl, Arnikablütenöl, Basilikumöl, Bayöl, Bergamottöl, Champacablütenöl, Edeltannenöl, Edeltannenzapfenöl, Elemiöl, Eukalyptusöl, Fenchelöl, Fichtennandelöl, Galbanumöl, Geraniumöl, Gingergrasöl, Guajakholzöl, Gurjunbalsamöl, Helichrysumöl, Ho-Öl, Ingweröl, Irisöl, Kajeputöl, Kalmusöl, Kamillenöl, Kampferöl, Kanagaöl, Kardamomenöl, Kassiaöl, Kiefernadelöl,



Kopaivabalsamöl, Korianderöl, Krauseminzeöl, Kümmelöl, Kuminöl, Lavendelöl, Lemongrasöl, Limetteöl, Mandarinenöl, Melissenöl, Moschuskörneröl, Myrrhenöl, Nelkenöl, Neroliöl, Niaouliöl, Olibanumöl, Orangenöl, Origanumöl, Palmarosaöl, Patschuliöl, Perubalsamöl, Petitgrainöl, Pfefferöl, Pfefferminzöl, Pimentöl, Pine-Öl, Rosenöl, Rosmarinöl, Sandelholzöl, Sellerieöl, Spiköl, Sternanisöl, Terpentinöl, Thujaöl, Thymianöl, Verbenaöl, Vetiveröl, Wacholderbeeröl, Wermutöl, Wintergrünöl, Ylang-Ylang-Öl, Ysop-Öl, Zimtöl, Zimtblätteröl, Zitronellöl, Zitronenöl sowie Zypressenöl. Aber auch die höhersiedenden bzw. festen Riechstoffe natürlichen oder synthetischen Ursprungs können im Rahmen der vorliegenden Erfindung als haffteste Riechstoffe bzw. Riechstoffgemische, also Duftstoffe, eingesetzt werden. Zu diesen Verbindungen zählen die nachfolgend genannten Verbindungen sowie Mischungen aus diesen: Ambrettolid,  $\alpha$ -Amylzimaldehyd, Anethol, Anisaldehyd, Anisalkohol, Anisol, Anthranilsäuremethylester, Acetophenon, Benzylaceton, Benzaldehyd, Benzoessäureethylester, Benzophenon, Benzylalkohol, Benzylacetat, Benzylbenzoat, Benzylformiat, Benzylvalerianat, Borneol, Bornylacetat,  $\alpha$ -Bromstyrol, n-Decylaldehyd, n-Dodecylaldehyd, Eugenol, Eugenolmethylether, Eukalyptol, Farnesol, Fenchon, Fenchylacetat, Geranylacetat, Geranylformiat, Heliotropin, Heptincarbonsäuremethylester, Heptaldehyd, Hydrochinon-Dimethylether, Hydroxyzimaldehyd, Hydroxyzimtalkohol, Indol, Iron, Isoeugenol, Isoeugenolmethylether, Isosafrol, Jasmon, Kampfer, Karvakrol, Karvon, p-Kresolmethylether, Cumarin, p-Methoxyacetophenon, Methyl-n-amylketon, Methylanthranilsäuremethylester, p-Methylacetophenon, Methylchavikol, p-Methylchinolin, Methyl- $\beta$ -naphthylketon, Methyl-n-nonylactaldehyd, Methyl-n-nonylketon, Muskon,  $\beta$ -Naphthoethylether,  $\beta$ -Naphtholmethylether, Nerol, Nitrobenzol, n-Nonylaldehyd, Nonylalkohol, n-Octylaldehyd, p-Oxy-Acetophenon, Pentadekanolid,  $\beta$ -Phenylethylalkohol, Phenylacetaldehyd-Dimethyacetat, Phenylessigsäure, Pulegon, Safrol, Salicylsäureisoamylester, Salicylsäuremethylester, Salicylsäurehexylester, Salicylsäurecyclohexylester, Santalol, Skatol, Terpeneol, Thymen, Thymol,  $\gamma$ -Undelacton, Vanilin, Veratrumaldehyd, Zimaldehyd, Zimtalkohol, Zimtsäure, Zimtsäureethylester, Zimtsäurebenzylester. Zu den leichter flüchtigen Riechstoffen zählen insbesondere die niedriger siedenden Riechstoffe natürlichen oder synthetischen Ursprung, die allein oder in Mischungen eingesetzt werden können. Beispiele für leichter flüchtige Riechstoffe sind Alkyisothiocyanate (Alkylsenföle), Butandion, Limonen, Linalool, Linaylacetat und -Propionat, Menthol, Menthon, Methyl-n-heptenon, Phellandren, Phenylacetaldehyd, Terpinylacetat, Zitral, Zitronellal.

Um den ästhetischen Eindruck der umschlossenen Flüssigkeit oder des wasserlöslichen Behälters zu verbessern, können sie mit geeigneten Farbstoffen eingefärbt werden. Bevorzugte Farbstoffe, deren Auswahl dem Fachmann keinerlei Schwierigkeit bereitet, besitzen eine hohe Lagerstabilität und Unempfindlichkeit gegenüber den übrigen Inhaltsstoffen der Mittel und gegen Licht. Werden die erfindungsgemäßen Mittel zur Textilreinigung eingesetzt, sollten die

eingesetzten Farbstoffe keine ausgeprägte Substantivität gegenüber Textilfasern aufweisen, um diese nicht anzufärben.

Als Hydrotrope oder Lösungsvermittler werden Substanzen bezeichnet, die durch ihre Gegenwart andere, in einem bestimmten Lösungsmittel praktisch unlösliche Verbindungen in diesem Lösungsmittel löslich oder emulgierbar machen (Solubilisierung). Es gibt Lösungsvermittler, die mit der schwerlöslichen Substanz eine Molekülverbindung eingehen und solche, die durch Micell-Bildung wirken. Man kann auch sagen, daß erst Lösungsvermittler einem sogenannten latenten Lösemittel sein Lösungsvermögen verleihen. Bei Wasser als (latentem) Lösungsmittel spricht man statt von Lösungsvermittler meist von Hydrotropika, in bestimmten Fällen besser von Emulgatoren.

Als Schauminhibitoren, die in den erfindungsgemäßen Mitteln eingesetzt werden können, kommen u.a. Seifen, Öle, Fette, Paraffine oder Silikonöle in Betracht, die gegebenenfalls auf Trägermaterialien aufgebracht sein können. Als Trägermaterialien eignen sich beispielsweise anorganische Salze wie Carbonate oder Sulfate, Cellulosederivate oder Silikate sowie Mischungen der vorgenannten Materialien. Im Rahmen der vorliegenden Anmeldung bevorzugte Mittel enthalten Paraffine, vorzugsweise unverzweigte Paraffine (n-Paraffine) und/oder Silikone, vorzugsweise linear-polymere Silikone, welche nach dem Schema  $(R_2SiO)_x$  aufgebaut sind und auch als Silikonöle bezeichnet werden. Diese Silikonöle stellen gewöhnlich klare, farblose, neutrale, geruchsfreie, hydrophobe Flüssigkeiten dar mit einem Molekulargewicht zwischen 1000–150 000, und Viskositäten zwischen 10 u. 1 000 000 mPa · s.

Geeignete Antiredepositionsmittel, die auch als soil repellents bezeichnet werden, sind beispielsweise nichtionische Celluloseether wie Methylcellulose und Methylhydroxypropylcellulose mit einem Anteil an Methoxygruppen von 15 bis 30 Gew.-% und an Hydroxypropylgruppen von 1 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf den nichtionischen Celluloseether sowie die aus dem Stand der Technik bekannten Polymere der Phthalsäure und/oder Terephthalsäure bzw. von deren Derivaten, insbesondere Polymere aus Ethylenterephthalaten und/oder Polyethylenglycolterephthalaten oder anionisch und/oder nichtionisch modifizierten Derivaten von diesen. Insbesondere bevorzugt von diesen sind die sulfonierten Derivate der Phthalsäure- und Terephthalsäure-Polymere.

Optische Aufheller (sogenannte „Weißtöner“) können den erfindungsgemäßen Mitteln zugesetzt werden, um Vergrauungen und Vergilbungen der behandelten Textilien zu beseitigen. Diese Stoffe ziehen auf die Faser auf und bewirken eine Aufhellung und vorgetäuschte Bleichwirkung, indem sie unsichtbare Ultraviolettstrahlung in sichtbares längerwelliges Licht umwandeln, wobei das aus dem Sonnenlicht absorbierte ultraviolette Licht als schwach bläuliche Fluoreszenz

abgestrahlt wird und mit dem Gelbton der vergrauten bzw. vergilbten Wäsche reines Weiß ergibt. Geeignete Verbindungen stammen beispielsweise aus den Substanzklassen der 4,4'-Diamino-2,2'-stilbendisulfonsäuren (Flavonsäuren), 4,4'-Distyryl-biphenylen, Methylumbelliferone, Cumarine, Dihydrochinolinone, 1,3-Diarylpyrazoline, Naphthalsäureimide, Benzoxazol-, Benzisoxazol- und Benzimidazol-Systeme sowie der durch Heterocyclen substituierten Pyrenderivate.

Vergrauungsinhibitoren haben die Aufgabe, den von der Faser abgelösten Schmutz in der Flotte suspendiert zu halten und so das Wiederaufziehen des Schmutzes zu verhindern. Hierzu sind wasserlösliche Kolloide meist organischer Natur geeignet, beispielsweise die wasserlöslichen Salze polymerer Carbonsäuren, Leim, Gelatine, Salze von Ethersulfonsäuren der Stärke oder der Cellulose oder Salze von sauren Schwefelsäureestern der Cellulose oder der Stärke. Auch wasserlösliche, saure Gruppen enthaltende Polyamide sind für diesen Zweck geeignet. Weiterhin lassen sich lösliche Stärkepräparate und andere als die obengenannten Stärkeprodukte verwenden, z.B. abgebaute Stärke, Aldehydstärken usw. Auch Polyvinylpyrrolidon ist brauchbar. Als Vergrauungsinhibitoren einsetzbar sind weiterhin Celluloseether wie Carboxymethylcellulose (Na-Salz), Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und Mischether wie Methylhydroxyethylcellulose, Methylhydroxypropylcellulose, Methylcarboxy-methylcellulose und deren Gemische.

Da textile Flächengebilde, insbesondere aus Reyon, Zellwolle, Baumwolle und deren Mischungen, zum Knittern eigen können, weil die Einzelfasern gegen Durchbiegen, Knicken. Pressen und Quetschen quer zur Faserrichtung empfindlich sind, können die erfindungsgemäßen Mittel synthetische Knitterschutzmittel enthalten. Hierzu zählen beispielsweise synthetische Produkte auf der Basis von Fettsäuren, Fettsäureestern, Fettsäureamiden, -alkylestern, -alkylolamiden oder Fettalkoholen, die meist mit Ethylenoxid umgesetzt sind, oder Produkte auf der Basis von Lecithin oder modifizierter Phosphorsäureester. Eine im besonderen Maße zur Textilausrüstung und Pflege geeignete Substanz ist das Baumwollsaamenöl, welches beispielsweise durch Auspressen der braunen gereinigten Baumwollsaamen und Raffination mit etwa 10%igem Natriumhydroxid oder durch Extraktion mit Hexan bei 60-70°C hergestellt werden kann. Derartige Baumwollöle enthalten 40 bis 55 Gew.-% Linolsäure, 16 bis 26 Gew.-% Ölsäure und 20 bis 26 Gew.-% Palmitinsäure. Weitere zur Faserglättung und Faserpflege besonders bevorzugte Mittel sind die Glyceride, insbesondere die Monoglyceride von Fettsäuren wie beispielsweise Glycerinmonooleat oder Glycerinmonostearat.

Zur Bekämpfung von Mikroorganismen können die erfindungsgemäßen Mittel antimikrobielle Wirkstoffe enthalten. Hierbei unterscheidet man je nach antimikrobiellem Spektrum und Wirkungsmechanismus zwischen Bakteriostatika und Bakteriziden, Fungistatika und Fungiziden

usw. Wichtige Stoffe aus diesen Gruppen sind beispielsweise Benzalkoniumchloride, Alkylarylsulfonate, Halogenphenole und Phenolmercuriacetat, wobei bei den erfindungsgemäßen Mitteln auch gänzlich auf diese Verbindungen verzichtet werden kann.

Um unerwünschte, durch Sauerstoffeinwirkung und andere oxidative Prozesse verursachte Veränderungen an den Wasch- und Reinigungsmitteln und/oder den behandelten Textilien zu verhindern, können die erfindungsgemäßen Mittel Antioxidantien enthalten. Zu dieser Verbindungsklasse gehören beispielsweise substituierte Phenole, Hydrochinone, Brenzcatechine und aromatische Amine sowie organische Sulfide, Polysulfide, Dithiocarbamate, Phosphite und Phosphonate.

Ein erhöhter Tragekomfort kann aus der zusätzlichen Verwendung von Antistatika resultieren, die den erfindungsgemäßen Mitteln zusätzlich beigefügt werden. Antistatika vergrößern die Oberflächenleitfähigkeit und ermöglichen damit ein verbessertes Abfließen gebildeter Ladungen. Äußere Antistatika sind in der Regel Substanzen mit wenigstens einem hydrophilen Moleküliganden und geben auf den Oberflächen einen mehr oder minder hygroskopischen Film. Diese zumeist grenzflächenaktiven Antistatika lassen sich in stickstoffhaltige (Amine, Amide, quartäre Ammoniumverbindungen), phosphorhaltige (Phosphorsäureester) und schwefelhaltige (Alkylsulfonate, Alkylsulfate) Antistatika unterteilen. Lauryl- (bzw. Stearyl-) dimethylbenzylammoniumchloride eignen sich ebenfalls als Antistatika für Textilien bzw. als Zusatz zu Waschmitteln, wobei zusätzlich ein Avivageeffekt erzielt wird.

Phobier- und Imprägnierverfahren dienen der Ausrüstung von Textilien mit Substanzen, welche die Ablagerung von Schmutz verhindern oder dessen Auswaschbarkeit erleichtern. Bevorzugte Phobier- und Imprägniermittel sind perfluorierte Fettsäuren, auch in Form ihrer Aluminium- u. Zirkoniumsalze, organische Silicate, Silicone, Polyacrylsäureester mit perfluorierter Alkohol-Komponente oder mit perfluoriertem Acyl- od. Sulfonyl-Rest gekoppelte, polymerisierbare Verbindungen. Auch Antistatika können enthalten sein. Die schmutzabweisende Ausrüstung mit Phobier- und Imprägniermitteln wird oft als eine Pflegeleicht-Ausrüstung eingestuft. Das Eindringen der Imprägniermittel in Form von Lösungen oder Emulsionen der betreffenden Wirkstoffe kann durch Zugabe von Netzmitteln erleichtert werden, die die Oberflächenspannung herabsetzen. Ein weiteres Einsatzgebiet von Phobier- und Imprägniermitteln ist die wasserabweisende Ausrüstung von Textilwaren, Zelten, Planen, Leder usw., bei der im Gegensatz zum Wasserdichtmachen die Gewebeporen nicht verschlossen werden, der Stoff also atmungsaktiv bleibt (Hydrophobieren). Die zum Hydrophobieren verwendeten Hydrophobiermittel überziehen Textilien, Leder, Papier, Holz usw. mit einer sehr dünnen Schicht hydrophober Gruppen, wie längere Alkyl-Ketten od. Siloxan-Gruppen. Geeignete Hydrophobiermittel sind z. B. Paraffine, Wachse, Metallseifen usw. mit Zusätzen an Aluminium- od. Zirkonium-Salzen, quartäre

Ammonium-Verbindungen mit langkettigen Alkyl-Resten, Harnstoff-Derivate, Fettsäure-modifizierte Melaminharze, Chrom-Komplexsalze, Silicone, Zinn-organische Verbindungen und Glutardialdehyd sowie perfluorierte Verbindungen. Die hydrophobierten Materialien fühlen sich nicht fettig an; dennoch perlen – ähnlich wie an gefetteten Stoffen – Wassertropfen an ihnen ab, ohne zu benetzen. So haben z. B. Silicon-imprägnierte Textilien einen weichen Griff u. sind wasser- u. schmutzabweisend; Flecke aus Tinte, Wein, Fruchtsäften und dergleichen sind leichter zu entfernen.

Zur Pflege der Textilien und zur Verbesserung der Textileigenschaften wie einem weichen "Griff" (Avivage) und verringerter elektrostatischer Aufladung (erhöhter Tragekomfort) können die erfindungsgemäßen Mittel Weichspüler enthalten. Die Wirkstoffe in Weichspülformulierungen sind "Esterquats", quartäre Ammoniumverbindungen mit zwei hydrophoben Resten, wie beispielsweise das Disteraryldimethylammoniumchlorid, welches jedoch wegen seiner ungenügenden biologischen Abbaubarkeit zunehmend durch quartäre Ammoniumverbindungen ersetzt wird, die in ihren hydrophoben Resten Estergruppen als Sollbruchstellen für den biologischen Abbau enthalten. Derartige "Esterquats" mit verbesserter biologischer Abbaubarkeit sind beispielsweise dadurch erhältlich, daß man Mischungen von Methyldiethanolamin und/oder Triethanolamin mit Fettsäuren verestert und die Reaktionsprodukte anschließend in an sich bekannter Weise mit Alkylierungsmitteln quaterniert. Als Appretur weiterhin geeignet ist Dimethylolethylenharnstoff.

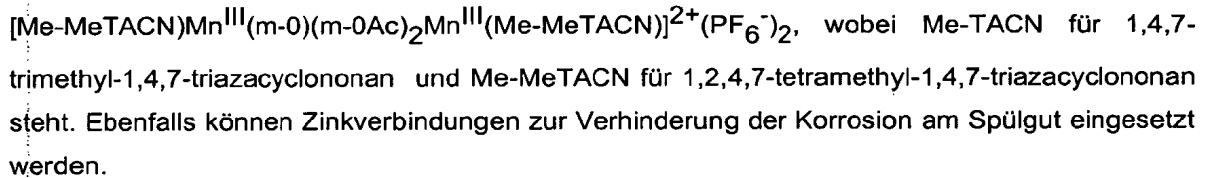
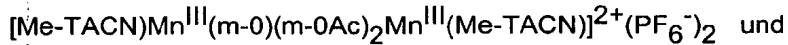
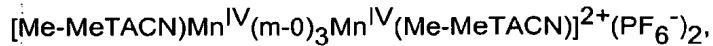
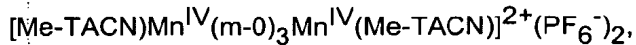
Zur Verbesserung des Wasserabsorptionsvermögens, der Wiederbenetzbarkeit der behandelten Textilien und zur Erleichterung des Bügelns der behandelten Textilien können in den erfindungsgemäßen Mitteln beispielsweise Silikonderivate eingesetzt werden. Diese verbessern zusätzlich das Ausspülverhalten der erfindungsgemäßen Mittel durch ihre schauminhibierenden Eigenschaften. Bevorzugte Silikonderivate sind beispielsweise Polydialkyl- oder Alkylarylsiloxane, bei denen die Alkylgruppen ein bis fünf C-Atome aufweisen und ganz oder teilweise fluoriert sind. Bevorzugte Silikone sind Polydimethylsiloxane, die gegebenenfalls derivatisiert sein können und dann aminofunktionell oder quaterniert sind bzw. Si-OH-, Si-H- und/oder Si-Cl-Bindungen aufweisen. Weitere bevorzugte Silikone sind die Polyalkylenoxid-modifizierten Polysiloxane, also Polysiloxane, welche beispielsweise Polyethylenglycole aufweisen sowie die Polyalkylenoxid-modifizierten Dimethylpolysiloxane.

Proteinhydrolysate sind auf Grund ihrer faserpflegenden Wirkung weitere im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte Aktivsubstanzen aus dem Gebiet der Wasch- und Reinigungsmittel. Proteinhydrolysate sind Produktgemische, die durch sauer, basisch oder enzymatisch katalysierten Abbau von Proteinen (Eiweißen) erhalten werden. Erfindungsgemäß können Proteinhydrolysate sowohl pflanzlichen als auch tierischen Ursprungs eingesetzt werden. Tierische Proteinhydrolysate sind beispielsweise Elastin-, Kollagen-, Keratin-, Seiden- und Milch-

eiweiß-Proteinhydrolysate, die auch in Form von Salzen vorliegen können. Erfindungsgemäß bevorzugt ist die Verwendung von Proteinhydrolysaten pflanzlichen Ursprungs, z. B. Soja-, Mandel-, Reis-, Erbsen-, Kartoffel- und Weizenproteinhydrolysate. Wenngleich der Einsatz der Proteinhydrolysate als solche bevorzugt ist, können an deren Stelle gegebenenfalls auch anderweitig erhaltene Aminosäuregemische oder einzelne Aminosäuren wie beispielsweise Arginin, Lysin, Histidin oder Pyrroglutaminsäure eingesetzt werden. Ebenfalls möglich ist der Einsatz von Derivaten der Proteinhydrolysate, beispielsweise in Form ihrer Fettsäure-Kondensationsprodukte.

Schließlich können die erfindungsgemäßen Mittel auch UV-Absorber enthalten, die auf die behandelten Textilien aufziehen und die Lichtbeständigkeit der Fasern verbessern. Verbindungen, die diese gewünschten Eigenschaften aufweisen, sind beispielsweise die durch strahlungslose Desaktivierung wirksamen Verbindungen und Derivate des Benzophenons mit Substituenten in 2- und/oder 4-Stellung. Weiterhin sind auch substituierte Benzotriazole, in 3-Stellung Phenylsubstituierte Acrylate (Zimtsäurederivate), gegebenenfalls mit Cyanogruppen in 2-Stellung, Salicylate, organische Ni-Komplexe sowie Naturstoffe wie Umbelliferon und die körpereigene Urocansäure geeignet.

Reinigungsmittel für das maschinelle Geschirrspülen können zum Schutze des Spülgutes oder der Maschine Korrosionsinhibitoren enthalten, wobei besonders Silberschutzmittel und Glaskorrosionsinhibitoren im Bereich des maschinellen Geschirrspülers eine besondere Bedeutung haben. Einsetzbar sind die bekannten Substanzen des Standes der Technik. Allgemein können vor allem Silberschutzmittel ausgewählt aus der Gruppe der Triazole, der Benzotriazole, der Bisbenzotriazole, der Aminotriazole, der Alkylaminotriazole und der Übergangsmetallsalze oder -komplexe eingesetzt werden. Besonders bevorzugt zu verwenden sind Benzotriazol und/oder Alkylaminotriazol. Man findet in Reinigerformulierungen darüber hinaus häufig aktivchlorhaltige Mittel, die das Korrodieren der Silberoberfläche deutlich vermindern können. In chlorfreien Reinigern werden besonders Sauerstoff- und stickstoffhaltige organische redoxaktive Verbindungen, wie zwei- und dreiwertige Phenole, z. B. Hydrochinon, Brenzkatechin, Hydroxyhydrochinon, Gallussäure, Phloroglucin, Pyrogallol bzw. Derivate dieser Verbindungsklassen. Auch salz- und komplexartige anorganische Verbindungen, wie Salze der Metalle Mn, Ti, Zr, Hf, V, Co und Ce finden häufig Verwendung. Bevorzugt sind hierbei die Übergangsmetallsalze, die ausgewählt sind aus der Gruppe der Mangan und/oder Cobaltsalze und/oder -komplexe, besonders bevorzugt der Cobalt(ammin)-Komplexe, der Cobalt(acetat)-Komplexe, der Cobalt-(Carbonyl)-Komplexe, der Chloride des Cobalts oder Mangans und des Mangansulfats sowie den Mangankomplexen.



Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist es bevorzugt, zusätzlich mindestens ein Silberschutzmittel ausgewählt aus der Gruppe der Triazole, der Benzotriazole, der Bisbenzotriazole, der Aminotriazole, der Alkylaminotriazole, vorzugsweise Benzotriazol und/oder Alkylaminotriazol, in Mengen von 0,001 bis 1 Gew.-%, vorzugsweise von 0,01 bis 0,5 Gew.-% und insbesondere von 0,05 bis 0,25 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der in den erfindungsgemäßen wasserlöslichen Behältern umschlossenen Feststoffe, einzusetzen.

Neben den zuvor genannten Silberschutzmitteln können erfindungsgemäße Mittel weiterhin eine oder mehrere Substanzen zur Verringerung der Glaskorrosion enthalten. Im Rahmen der vorliegenden Anmeldung werden insbesondere Zusätze von Zink und/oder anorganischen und/oder organischen Zinksalzen und/oder Silikaten, beispielsweise das schichtförmige kristalline Natriumdisilikat SKS 6 der Clariant GmbH, und/oder wasserlösliche Gläser, beispielsweise Gläser, welche einen Masseverlust von wenigstens 0,5 mg unter den in DIN ISO 719 angegebenen Bedingungen aufweisen, zur Verringerung der Glaskorrosion bevorzugt.

Eine bevorzugte Klasse von Verbindungen, die zur Verhinderung der Glaskorrosion den erfindungsgemäßen Mitteln zugesetzt werden können, sind unlösliche Zinksalze. Diese können sich während des Geschirrspülvorgangs an der Glasoberfläche anlagern und verhindern dort das in Lösung gehen von Metallionen aus dem Glasnetzwerk sowie die Hydrolyse der Silikate. Zusätzlich verhindern diese unlöslichen Zinksalze auch die Ablagerung von Silikat auf der Glasoberfläche, so daß das Glas vor den vorstehend geschilderten Folgen geschützt ist.

Unlösliche Zinksalze im Sinne dieser bevorzugten Ausführungsform sind Zinksalze, die eine Löslichkeit von maximal 10 Gramm Zinksalz pro Liter Wasser bei 20°C besitzen. Beispiele für erfindungsgemäß besonders bevorzugte unlösliche Zinksalze sind Zinksilikat, Zinkcarbonat, Zinkoxid, basisches Zinkcarbonat ( $\text{Zn}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ ), Zinkhydroxid, Zinkoxalat, Zinkmonophosphat ( $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ ), und Zinkpyrophosphat ( $\text{Zn}_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ ).

Die genannten Zinkverbindungen werden in den erfindungsgemäßen Mitteln in Mengen eingesetzt, die einen Gehalt der Mittel an Zinkionen zwischen 0,02 und 10 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,1 und 5,0 Gew.-% und insbesondere zwischen 0,2 und 1,0 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Mittel ohne den Behälter, bewirken. Der exakte Gehalt der Mittel am Zinksalz bzw. den Zinksalzen ist naturgemäß abhängig von der Art der Zinksalze – je weniger löslich das eingesetzte Zinksalz ist, umso höher sollte dessen Konzentration in den erfindungsgemäßen Mitteln sein.

Eine weitere bevorzugte Klasse von Verbindungen sind Magnesium- und/oder Zinksalz(e) mindestens einer monomeren und/oder polymeren organischen Säure. Diese bewirken, daß auch bei wiederholter Benutzung die Oberflächen gläsernen Spülguts nicht korrosiv verändert, insbesondere keine Trübungen, Schlieren oder Kratzer aber auch kein Irisieren der Glasoberflächen verursacht werden.

Obwohl erfindungsgemäß alle Magnesium- und/oder Zinksalz(e) monomerer und/oder polymerer organischer Säuren in den beanspruchten Mitteln enthalten sein können, werden doch, wie vorstehend beschrieben, die Magnesium- und/oder Zinksalze monomerer und/oder polymerer organischer Säuren aus den Gruppen der unverzweigten gesättigten oder ungesättigten Monocarbonsäuren, der verzweigten gesättigten oder ungesättigten Monocarbonsäuren, der gesättigten und ungesättigten Dicarbonsäuren, der aromatischen Mono-, Di- und Tricarbonsäuren, der Zuckersäuren, der Hydroxysäuren, der Oxosäuren, der Aminosäuren und/oder der polymeren Carbonsäuren bevorzugt. Innerhalb dieser Gruppen werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung wiederum die in der Folge genannten Säuren bevorzugt:

Das Spektrum der erfindungsgemäß bevorzugten Zinksalze organischer Säuren, vorzugsweise organischer Carbonsäuren, reicht von Salzen die in Wasser schwer oder nicht löslich sind, also eine Löslichkeit unterhalb 100 mg/L, vorzugsweise unterhalb 10 mg/L, insbesondere keine Löslichkeit aufweisen, bis zu solchen Salzen, die in Wasser eine Löslichkeit oberhalb 100 mg/L, vorzugsweise oberhalb 500 mg/L, besonders bevorzugt oberhalb 1 g/L und insbesondere oberhalb 5 g/L aufweisen (alle Löslichkeiten bei 20°C Wassertemperatur). Zu der ersten Gruppe von Zinksalzen gehören beispielsweise das Zinkcitrat, das Zinkoleat und das Zinkstearat, zu der Gruppe der löslichen Zinksalze gehören beispielsweise das Zinkformiat, das Zinkacetat, das Zinklactat und das Zinkgluconat:

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthalten die erfindungsgemäßen Mittel wenigstens ein Zinksalz, jedoch kein Magnesiumsalz einer organischen Säure, wobei es sich vorzugsweise um mindestens ein Zinksalz einer organischen Carbonsäure, besonders bevorzugt um ein Zinksalz aus der Gruppe Zinkstearat, Zinkoleat,



Zinkgluconat, Zinkacetat, Zinklactat und/oder Zinkcitrat handelt. Auch Zinkricinoleat, Zinkabietat und Zinkoxalat sind bevorzugt.

Ein im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugtes Mittel enthält Zinksalz in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise von 0,2 bis 4 Gew.-% und insbesondere von 0,4 bis 3 Gew.-%, bzw. Zink in oxidierter Form (berechnet als  $Zn^{2+}$ ) in Mengen von 0,01 bis 1 Gew.-%, vorzugsweise von 0,02 bis 0,5 Gew.-% und insbesondere von 0,04 bis 0,2 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Mittel ohne den Behälter.

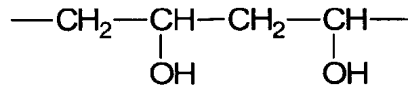
Besonders bevorzugte Mittel enthalten mindestens ein Zinksalz einer organischen Säure, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe Zinkoleat, Zinkstearat, Zinkgluconat, Zinkacetat, Zinklactat und Zinkcitrat.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung besonders bevorzugte Wasch- oder Reinigungsmittelzusammensetzungen lassen sich mittels eines modifizierten Olten-Tests ermitteln. Gemäß dieses modifizierten Tests werden 300 g der flüssigen Wasch- oder Reinigungsmittelzusammensetzung auf 20°C temperiert, unter Rühren (Laborrührer, 3-Flügel-Propeller, 800 Upm) in eine auf 80°C temperierte Lösung von 50 g Natriumsulfat in 200 mL Wasser in einem 1 L Zylinder Dewar (Halbwertszeit: 10 Stunden) eingetragen und anschließend die Temperaturänderung in Abhängigkeit von der Zeit bestimmt. Bevorzugte flüssige Wasch- oder Reinigungsmittelzusammensetzung zeichnen sich in diesem Test dadurch aus, daß fünf Minuten nach Eintrag von 300 g einer auf 20°C temperierten Probe der flüssigen Wasch- oder Reinigungsmittelzusammensetzung in eine auf 80°C temperierte Lösung von 50 g Natriumsulfat in 200 mL Wasser die Temperatur dieser Lösung weniger als 72°C, bevorzugt weniger als 70°C, besonders bevorzugt weniger als 68°C und insbesondere weniger als 65°C beträgt.

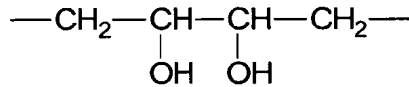
Die erfindungsgemäßen flüssigen Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzungen sind in wasserdispergierbarer oder wasserlöslicher Behältern verpackt. Die entsprechenden Verpackungsmaterialien sind aus dem Stand der Technik bekannt und entstammen beispielsweise der Gruppe (acetalisierter) Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Polyethylenoxid, Gelatine und Mischungen hieraus.

Besonders bevorzugte erfindungsgemäße portionierte Wasch- oder Reinigungsmittelzusammensetzungen sind dadurch gekennzeichnet, daß der wasserlösliche oder wasserdispergierbare Behälter ein oder mehrere wasserlösliche(s) Polymer(e), vorzugsweise ein Material aus der Gruppe (gegebenenfalls acetalisierter) Polyvinylalkohol (PVAL), Polyvinylpyrrolidon, Polyethylenoxid, Gelatine, Cellulose, und deren Derivate und deren Mischungen umfaßt.

„Polyvinylalkohole“ (Kurzzeichen PVAL, gelegentlich auch PVOH) ist dabei die Bezeichnung für Polymere der allgemeinen Struktur



die in geringen Anteilen (ca. 2%) auch Struktureinheiten des Typs



enthalten.

Handelsübliche Polyvinylalkohole, die als weiß-gelbliche Pulver oder Granulate mit Polymerisationsgraden im Bereich von ca. 100 bis 2500 (Molmassen von ca. 4000 bis 100.000 g/mol) angeboten werden, haben Hydrolysegrade von 98–99 bzw. 87–89 Mol-%, enthalten also noch einen Restgehalt an Acetyl-Gruppen. Charakterisiert werden die Polyvinylalkohole von Seiten der Hersteller durch Angabe des Polymerisationsgrades des Ausgangspolymeren, des Hydrolysegrades, der Verseifungszahl bzw. der Lösungsviskosität.

Polyvinylalkohole sind abhängig vom Hydrolysegrad löslich in Wasser und wenigen stark polaren organischen Lösungsmitteln (Formamid, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid); von (chlorierten) Kohlenwasserstoffen, Estern, Fetten und Ölen werden sie nicht angegriffen. Polyvinylalkohole werden als toxikologisch unbedenklich eingestuft und sind biologisch zumindest teilweise abbaubar. Die Wasserlöslichkeit kann man durch Nachbehandlung mit Aldehyden (Acetalisierung), durch Komplexierung mit Ni- oder Cu-Salzen oder durch Behandlung mit Dichromaten, Borsäure od. Borax verringern. Die Beschichtungen aus Polyvinylalkohol sind weitgehend undurchdringlich für Gase wie Sauerstoff, Stickstoff, Helium, Wasserstoff, Kohlendioxid, lassen jedoch Wasserdampf hindurchtreten.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist es bevorzugt, daß der wasserlösliche oder wasserdispergierbare Behälter einen Polyvinylalkohol umfaßt, dessen Hydrolysegrad 70 bis 100 Mol-%, vorzugsweise 80 bis 90 Mol-%, besonders bevorzugt 81 bis 89 Mol-% und insbesondere 82 bis 88 Mol-% beträgt.

Vorzugsweise werden als Materialien für die Behälter Polyvinylalkohole eines bestimmten Molekulargewichtsbereichs eingesetzt, wobei erfindungsgemäß bevorzugt ist, daß der wasserlösliche oder wasserdispergierbare Behälter einen Polyvinylalkohol umfaßt, dessen Molekulargewicht im Bereich von 10.000 bis 100.000  $\text{gmol}^{-1}$ , vorzugsweise von 11.000 bis 90.000  $\text{gmol}^{-1}$ , besonders bevorzugt von 12.000 bis 80.000  $\text{gmol}^{-1}$  und insbesondere von 13.000 bis 70.000  $\text{gmol}^{-1}$  liegt.

Der Polymerisationsgrad solcher bevorzugten Polyvinylalkohole liegt zwischen ungefähr 200 bis ungefähr 2100, vorzugsweise zwischen ungefähr 220 bis ungefähr 1890, besonders bevorzugt zwischen ungefähr 240 bis ungefähr 1680 und insbesondere zwischen ungefähr 260 bis ungefähr 1500.

Die vorstehend beschriebenen Polyvinylalkohole sind kommerziell breit verfügbar, beispielsweise unter dem Warenzeichen Mowiol® (Clariant). Im Rahmen der vorliegenden Erfindung besonders geeignete Polyvinylalkohole sind beispielsweise Mowiol® 3-83, Mowiol® 4-88, Mowiol® 5-88 sowie Mowiol® 8-88.

Weitere als Material für den Behälter besonders geeignete Polyvinylalkohole sind der nachstehenden Tabelle zu entnehmen:

Bezeichnung	Hydrolysegrad [%]	Molmasse [kDa]	Schmelzpunkt [°C]
Airvol® 205	88	15 – 27	230
Vinex® 2019	88	15 – 27	170
Vinex® 2144	88	44 - 65	205
Vinex® 1025	99	15 – 27	170
Vinex® 2025	88	25 – 45	192
Gohsefimer® 5407	30 – 28	23.600	100
Gohsefimer® LL02	41 – 51	17.700	100

Weitere als Material für den Behälter geeignete Polyvinylalkohole sind ELVANOL® 51-05, 52-22, 50-42, 85-82, 75-15, T-25, T-66, 90-50 (Warenzeichen der Du Pont), ALCOTEX® 72.5, 78, B72, F80/40, F88/4, F88/26, F88/40, F88/47 (Warenzeichen der Harlow Chemical Co.), Gohsenol® NK-05, A-300, AH-22, C-500, GH-20, GL-03, GM-14L, KA-20, KA-500, KH-20, KP-06, N-300, NH-26, NM11Q, KZ-06 (Warenzeichen der Nippon Gohsei K.K.).

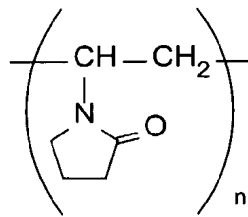
Die Wasserlöslichkeit von PVAL kann durch Nachbehandlung mit Aldehyden (Acetalisierung) oder Ketonen (Ketalisierung) verändert werden. Als besonders bevorzugt und aufgrund ihrer ausgesprochen guten Kaltwasserlöslichkeit besonders vorteilhaft haben sich hierbei

Polyvinylalkohole hergestellt, die mit den Aldehyd bzw. Ketogruppen von Sacchariden oder Polysacchariden oder Mischungen hiervon acetalisiert bzw. ketalisiert werden. Als äußerst vorteilhaft einzusetzen sind die Reaktionsprodukte aus PVAL und Stärke.

Weiterhin läßt sich die Wasserlöslichkeit durch Komplexierung mit Ni- oder Cu-Salzen oder durch Behandlung mit Dichromaten, Borsäure, Borax verändern und so gezielt auf gewünschte Werte einstellen. Folien aus PVAL sind weitgehend undurchdringlich für Gase wie Sauerstoff, Stickstoff, Helium, Wasserstoff, Kohlendioxid, lassen jedoch Wasserdampf hindurchtreten.

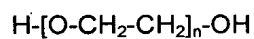
Beispiele geeigneter wasserlöslicher PVAL-Folien sind die unter Bezeichnung "SOLUBLON<sup>®</sup>" von der Firma Syntana Handelsgesellschaft E. Harke GmbH & Co. erhältlichen PVAL-Folien. Deren Löslichkeit in Wasser läßt sich Grad-genau einstellen, und es sind Folien dieser Produktreihe erhältlich, die in allen für die Anwendung relevanten Temperaturbereichen in wäßriger Phase löslich sind.

Polyvinylpyrrolidone, kurz als PVP bezeichnet, lassen sich durch die folgende allgemeine Formel beschreiben:



PVP werden durch radikalische Polymerisation von 1-Vinylpyrrolidon hergestellt. Handelsübliche PVP haben Molmassen im Bereich von ca. 2.500 bis 750.000 g/mol und werden als weiße, hygroskopische Pulver oder als wäßrige Lösungen angeboten.

Polyethylenoxide, kurz PEOX, sind Polyalkylenglykole der allgemeinen Formel



die technisch durch basisch katalysierte Polyaddition von Ethylenoxid (Oxiran) in meist geringe Mengen Wasser enthaltenden Systemen mit Ethylenglykol als Startmolekül hergestellt werden. Sie haben Molmassen im Bereich von ca. 200 bis 5.000.000 g/mol, entsprechend Polymerisationsgraden n von ca. 5 bis >100.000. Polyethylenoxide besitzen eine äußerst niedrige Konzentration an reaktiven Hydroxy-Endgruppen und zeigen nur noch schwache Glykol-Eigenschaften.

Gelatine ist ein Polypeptid (Molmasse: ca. 15.000 bis >250.000 g/mol), das vornehmlich durch Hydrolyse des in Haut und Knochen von Tieren enthaltenen Kollagens unter sauren oder alkalischen Bedingungen gewonnen wird. Die Aminosäuren-Zusammensetzung der Gelatine entspricht weitgehend der des Kollagens, aus dem sie gewonnen wurde, und variiert in Abhängigkeit von dessen Provenienz. Die Verwendung von Gelatine als wasserlösliches Hüllmaterial ist insbesondere in der Pharmazie in Form von Hart- oder Weichgelatinekapseln äußerst weit verbreitet. In Form von Folien findet Gelatine wegen ihres im Vergleich zu den vorstehend genannten Polymeren hohen Preises nur geringe Verwendung.

Bevorzugt sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch erfindungsgemäße Mittel, deren Verpackung aus zumindest zum Teil wasserlöslicher Folie aus mindestens einem Polymer aus der Gruppe Stärke und Stärkederivate, Cellulose und Cellulosederivate, insbesondere Methylcellulose und Mischungen hieraus besteht.

Stärke ist ein Homoglykan, wobei die Glucose-Einheiten  $\alpha$ -glykosidisch verknüpft sind. Stärke ist aus zwei Komponenten unterschiedlichen Molekulargewichts aufgebaut: aus ca. 20 bis 30% geradkettiger Amylose (MG. ca. 50.000 bis 150.000) und 70 bis 80% verzweigt-kettigem Amylopektin (MG. ca. 300.000 bis 2.000.000). Daneben sind noch geringe Mengen Lipide, Phosphorsäure und Kationen enthalten. Während die Amylose infolge der Bindung in 1,4-Stellung lange, schraubenförmige, verschlungene Ketten mit etwa 300 bis 1.200 Glucose-Molekülen bildet, verzweigt sich die Kette beim Amylopektin nach durchschnittlich 25 Glucose-Bausteinen durch 1,6-Bindung zu einem astähnlichen Gebilde mit etwa 1.500 bis 12.000 Molekülen Glucose. Neben reiner Stärke sind zur Herstellung wasserlöslicher Umhüllungen der Waschmittel-, Spülmittel- und Reinigungsmittel-Portionen im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch Stärke-Derivate geeignet, die durch polymeranalogue Reaktionen aus Stärke erhältlich sind. Solche chemisch modifizierten Stärken umfassen dabei beispielsweise Produkte aus Veresterungen bzw. Veretherungen, in denen Hydroxy-Wasserstoffatome substituiert wurden. Aber auch Stärken, in denen die Hydroxy-Gruppen gegen funktionelle Gruppen, die nicht über ein Sauerstoffatom gebunden sind, ersetzt wurden, lassen sich als Stärke-Derivate einsetzen. In die Gruppe der Stärke-Derivate fallen beispielsweise Alkalistärken, Carboxymethylstärke (CMS), Stärkeester und -ether sowie Aminostärken.

Reine Cellulose weist die formale Bruttozusammensetzung  $(C_6H_{10}O_5)_n$  auf und stellt formal betrachtet ein  $\beta$ -1,4-Polyacetal von Cellobiose dar, die ihrerseits aus zwei Molekülen Glucose aufgebaut ist. Geeignete Cellulosen bestehen dabei aus ca. 500 bis 5.000 Glucose-Einheiten und haben demzufolge durchschnittliche Molmassen von 50.000 bis 500.000. Verwendbar sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch Cellulose-Derivate, die durch polymeranalogue Reaktionen aus Cellulose erhältlich sind. Solche chemisch modifizierten Cellulosen umfassen

dabei beispielsweise Produkte aus Veresterungen bzw. Veretherungen, in denen Hydroxy-Wasserstoffatome substituiert wurden. Aber auch Cellulosen, in denen die Hydroxy-Gruppen gegen funktionelle Gruppen, die nicht über ein Sauerstoffatom gebunden sind, ersetzt wurden, lassen sich als Cellulose-Derivate einsetzen. In die Gruppe der Cellulose-Derivate fallen beispielsweise Alkalicellulosen, Carboxymethylcellulose (CMC), Celluloseester und -ether sowie Aminocellulosen. Ein im Rahmen der vorliegenden Erfindung mit besonderem Vorzug als wasserlösliches oder wasserdispergierbares Verpackungsmaterial eingesetztes Cellulose Derivat ist die Hydroxypropylmethylcellulose (HPMC).

Die wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Behälter, welche die erfindungsgemäßen Mittel enthalten, können nach jedem der im Stand der Technik beschriebenen Verfahren hergestellt werden. In bevorzugten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung handelt es sich bei diesen Behältern um Folienbeutel (sogenannte Pouches) bzw. um Spritzguß- oder Tiefziehkörper. Bevorzugte erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittelzusammensetzungen sind demnach dadurch gekennzeichnet, daß der wasserlösliche oder wasserdispergierbare Behälter eine Folie und/oder ein Spritzgußteil und/oder ein Blasformteil und/oder ein Tiefziehteil umfaßt.

Werden die erfindungsgemäß als Verpackung gewählten Behälter in Form von Folienbeuteln ausgebildet, so ist es bevorzugt, daß die wasserlösliche Folie, die den Beutel bildet, eine Dicke von 1 bis 150 µm, vorzugsweise von 2 bis 100 µm, besonders bevorzugt von 5 bis 75 µm und insbesondere von 10 bis 50 µm, aufweist.

Werden als wasserlösliche oder wasserdispergierbare Behälter hingegen Spritzguß- oder Tiefziehkörper eingesetzt, so weist die Wand bevorzugter Behälter eine Dicke von 50 bis 300 µm, vorzugsweise von 70 bis 200 µm und insbesondere von 80 bis 150 µm auf.

Ein für die Herstellung erfindungsgemäßer wasserlöslicher oder wasserdispergierbarer Behälter in besonderer Weise geeignetes Verfahren ist das Spritzgießen. Spritzgießen bezeichnet dabei das Umformen einer Formmasse derart, daß die in einem Massezylinder für mehr als einen Spritzgießvorgang enthaltene Masse unter Wärmeeinwirkung plastisch erweicht und unter Druck durch eine Düse in den Hohlraum eines vorher geschlossenen Werkzeuges einfließt. Das Verfahren wird hauptsächlich bei nichthärtbaren Formmassen angewendet, die im Werkzeug durch Abkühlen erstarren. Der Spritzguß ist ein sehr wirtschaftliches modernes Verfahren zur Herstellung spanlos geformter Gegenstände und eignet sich besonders für die automatisierte Massenfertigung. Im praktischen Betrieb erwärmt man die thermoplastische Formmassen (Pulver, Körner, Würfel, Pasten u. a.) bis zur Verflüssigung (bis 180 °C) und spritzt sie dann unter hohem Druck (bis 140 MPa) in geschlossene, zweiteilige, das heißt aus Gesenk (früher Matrize) und Kern (früher Patrize) bestehende, vorzugsweise wassergekühlte Hohlformen, wo sie abkühlen

und erstarren. Einsetzbar sind Kolben- und Schneckenspritzgußmaschinen. Als Formmassen (Spritzgußmassen) eignen sich wasserlösliche Polymere wie beispielsweise die oben genannten Celluloseether, Pektine, Polyethylenglycole, Polyvinylalkohole, Polyvinylpyrrolidone, Alginat, Gelatine oder Stärke.

Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist daher weiterhin ein Verfahren zur Herstellung eines befüllten wasserlöslichen Behälters umfassend die Schritte:

- a) Spritzgießen eines Behälters aus einem wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Material,
- b) Befüllen des Basisformkörpers mit einer flüssigen Wasch- oder Reinigungsmittelzusammensetzung, umfassend eine wasserarme Matrix und darin dispergierte Phosphate,
- c) Verschließen des befüllten Behälters mit einer wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Verschlusseinheit,

dadurch gekennzeichnet, daß das dispergierte Phosphat Natriumtripolyphosphat umfaßt und der Phase-I Anteil des dispergierten Natriumtripolyphosphats bezogen auf das Gesamtgewicht des dispergierten Natriumtripolyphosphats weniger als 25 Gew.-% beträgt.

Bei der wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Verschlusseinheit, welche in Schritt c) zum Verschließen des gefüllten Behälters eingesetzt wird, handelt es sich vorzugsweise um einen spritzgegossen Körper, wobei dieser Körper vorzugsweise die gleiche Raumform aufweist wie der Basisformkörper. Bevorzugt wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung folglich insbesondere ein Verfahren, in welchem die Verschlusseinheit die gleiche Raumform aufweist wie der in Schritt a) hergestellte Behälter.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des beschriebenen erfindungsgemäßen Verfahrens wird als Verschlusseinheit eine Folie eingesetzt, wobei diese Folie beispielsweise zuvor durch Tiefziehverfahren formgebend verarbeitet werden kann. Ein weiterer bevorzugter Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist demnach ein vorgenanntes Verfahren, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei der in Schritt c) eingeführten wasserlöslichen Verschlusseinheit um eine wasserlösliche oder wasserdispergierbare Folie handelt.

Aus den vorherigen Angaben ergibt sich, daß die Dicke der wasserlöslichen Außenwand erfindungsgemäßer Behälter nicht notwendigerweise homogen ist, sondern in Abhängigkeit von dem gewählten Herstellungsverfahren schwanken kann. Im Rahmen der vorliegenden Anmeldung ist es dabei bevorzugt, daß diese Schwankungen sich innerhalb der oben genannten bevorzugten Bereiche für die Wanddicke erfindungsgemäßer Behälter bewegen.

Auch das Verschließen von Basisformkörper mit der Verschlusseinheit kann auf unterschiedliche Weise erfolgen. Bevorzugt im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden Verschlußverfahren, welche auf anteilsweiser Solvatisierung der Oberfläche des Behälters und/oder der Verschlusseinheit und/oder auf Erwärmen des Behälters und/oder der Verschlusseinheit auf eine Temperatur, bei welcher diese plastisch deformierbar sind, beruhen. Sowohl die teilweise Solvatisierung als auch die Erwärmung wird dabei vorzugsweise nicht auf der gesamten Oberfläche des Behälters und/oder der gesamten Oberfläche der Verschlusseinheit erfolgen, sondern nur in den Bereichen in welchen die nachfolgende Versiegelung unter Ausbildung einer Siegelnaht erfolgen soll. Die Erwärmung der Oberfläche des Behälters und/oder der Verschlusseinheit erfolgt vorzugsweise durch den Einsatz von Heißluft, Heizplatten, beheizten Walzen oder von Wärmestrahlung, vorzugsweise Laserstrahlung oder andere IR-Quellen wie Glasfaserleiter (optical fibre). Bevorzugter Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist folglich ein zuvor beschriebenes Verfahren, in welchem das Verschließen in Schritt c) mittels einer Schmelzverklebung erfolgt.

Neben dem beschriebenen Spritzgußverfahren ist das Rotary-Die-Verfahren in besonderer Weise zur Herstellung erfindungsgemäßer Mittel geeignet, wobei unter dem Begriff des Rotary-Die-Verfahrens im Rahmen der vorliegenden Anmeldung auch Verfahrensvarianten wie das Accogel-Verfahren, das Reciprocating-Die-Verfahren mittels einer Norton Verkapselungsmaschine, das Colton- sowie das Upjohn-Verfahren zusammengefaßt. Der Begriff des Rotary-Die-Verfahrens ist demnach nicht beschränkend zu verstehen, sondern umfaßt alle dem Fachmann bekannten Verfahrensvarianten, welche unter Einsatz von Formwalzen zur Herstellung befüllter Behälter geeignet sind.

Besonders bevorzugt wird im Rahmen der vorliegenden Anmeldung jedoch ein automatisches Rotary-Die-Verfahren mittels zweier rotierender Formwalzen umfassend die Schritte:

- a) Zuführen zweier unter Lösungsmiteleinfluß und/oder Temperatureinfluß plastisch deformierbarer wasserlöslicher oder wasserdispergierbar Folien auf zwei sich gegensinnig drehende Formwalzen, wobei mindestens eine dieser Formwalzen in ihrer Oberfläche Vertiefungen zur Aufnahme des herzustellenden Behälters aufweist, welche durch Stege begrenzt sind,
- b) Auftragen eines Lösungsmittels auf mindestens eine dieser Folien unter mindestens anteilsweiser Solvatisierung der Oberfläche dieser Folie und/oder Erwärmen mindestens einer dieser Folien auf eine Temperatur bei welcher diese Folie plastisch deformierbar ist,
- c) optionales Tiefziehen und/oder Eindrücken und/oder Einsinken lassen mindestens einer dieser Folien in die Vertiefungen der Formwalze,



- d) Einfüllen, einer flüssigen Wasch- oder Reinigungsmittelzusammensetzung, umfassend eine wasserarme Matrix und darin dispergiertes Phosphat,
- d) optionales Auftragen eines Klebemittels,
- e) Zusammenführen der zwei unter Lösungsmiteleinfluß und/oder Temperatureinfluß plastisch deformierbarer wasserlöslicher Folien im Zwischenraum der zwei sich gegensinnig drehenden Formwalzen,
- f) Verkleben und/oder Abquetschen der Folien durch Krafteinwirkung der Stege auf die Folien unter Heraustrennung des Behälters,

dadurch gekennzeichnet, daß das dispergierte Phosphat Natriumtripolyphosphat umfaßt und der Phase-I Anteil des dispergierten Natriumtripolyphosphats bezogen auf das Gesamtgewicht des dispergierten Natriumtripolyphosphat weniger als 25 Gew.-% beträgt.

Bei der Durchführung dieses Verfahrens ist zu beachten, daß sich die Temperaturen für die plastische Deformierung in Schritt b) sowie die Hitzeversiegelung deutlich unterscheiden können. Generell gilt, daß die in den Schritten b) und c) gewählte Temperatur unterhalb der für oben beschriebene Schmelzverklebung im Rahmen des Spritzgußverfahrens notwendigen Temperaturen liegt. Werden beispielsweise HPMC-Folien eingesetzt, so beträgt die Temperatur für die plastische Deformierung vorzugsweise 85 bis 90°C, während die Schmelzverklebung im Temperaturbereich von 150 bis 170°C erfolgt. Für PVA-Folien liegen die Temperaturen für die plastische Verformung bei etwa 150°C, während die Schmelzverklebung im Bereich von 160 bis 200°C erfolgt. Wie in den vorgenannten Fällen kann die Erwärmung der Behältermaterialien durch Heißluft, Wärmestrahlung oder den direkten Kontakt mit geeigneten Heizplatten oder beheizten Walzen erfolgen.

Ein weiteres für die Herstellung wasserlöslicher oder wasserdispergierbarer Behälter geeignetes Verfahren ist das sogenannte Tiefziehverfahren, insbesondere das Thermoform-Verfahren, wobei die in typischen Thermoform-Verfahren eingesetzte Erwärmung plastisch deformierbarer Folien in Rahmen der vorliegenden Anmeldung optional durch eine mindestens anteilsweise Solvatisierung dieser Folien ergänzt/ersetzt werden kann. Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist daher weiterhin ein Verfahren zur Herstellung eines wasserlöslichen Behälters umfassend die Schritte:

- a) Zuführen einer unter Lösungsmiteleinfluß und/oder Temperatureinfluß plastisch deformierbaren wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Folie auf eine Matrize, welche Vertiefungen zur Aufnahme des herzustellenden Behälters aufweist,
- b) Auftragen eines Lösungsmittels auf diese Folie unter mindestens anteilsweiser Solvatisierung der Oberfläche dieser Folie und/oder Erwärmen dieser Folie bis zu einer Temperatur, bei welcher diese plastisch deformierbar ist,
- c) Tiefziehen und/oder Eindrücken und/oder Einsinken lassen dieser Folie in die Vertiefungen der Matrize,

- d) Beaufschlagen der Folie mit einer flüssigen Wasch- oder Reinigungsmittelzusammensetzung, umfassend eine wasserarme Matrix und darin dispergiertes Phosphat,
- e) Zuführen einer weiteren wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Folie und Verschließen der tiefgezogenen Form mit dieser Folie, dadurch gekennzeichnet, daß das dispergierte Phosphat Natriumtripolyphosphat umfaßt und der Phase-I Anteil des dispergierten Natriumtripolyphosphats bezogen auf das Gesamtgewicht des dispergierten Natriumtripolyphosphat weniger als 25 Gew.-% beträgt.

Während das Einsinken lassen oder Eindrücken der plastisch deformierbaren Folie in Schritt c) des beanspruchten Verfahrens geeignete Vorgehensweisen zur Deformation dieser Folien darstellen, ist im Rahmen der vorliegenden Anmeldung dennoch ein Verfahren besonders bevorzugt, in welchem die Folie in Schritt c) unter Einwirkung eines Vakuums auf die plastisch deformierbare Folie tiefgezogen wird, welches vorzugsweise bis nach dem Abschluß des Verfahrens in Schritt e) bestehen bleibt und die Folie in der Vertiefung zurückbehält.

Das Verschließen eines erfindungsgemäßen Behälters in Schritt e) des vorgenannten Tiefziehverfahrens, kann wie auch in den übrigen beschriebenen Verfahren durch Verklebung oder Schmelzverklebung erfolgen, wobei beide Verfahren optional in Kombination mit einer zusätzlichen Druckeinwirkung durchgeführt werden können. Als Klebemittel eignen sich in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Folien neben den dem Fachmann bekannten Klebern ebenfalls Lösungsmittel, wie beispielsweise Wasser. Die Auftragung des Klebemittels auf die Folie erfolgt in einer bevorzugten Verfahrensvariante des letztgenannten Verfahrens vorzugsweise nach Schritt b) und/oder Schritt c) und/oder Schritt d).

Die Versiegelung kann jedoch auch durch Schmelzversiegelung oder Druckeinwirkung erfolgen. Um Wiederholungen zu vermeiden sei bezüglich der Schmelzversiegelung an dieser Stelle auf die ausführlichen Beschreibungen im Rahmen der Spritzguß- und Rotary-Die-Verfahren verwiesen. In einer bevorzugten Verfahrensvariante des Thermoformverfahrens erfolgt demnach das Verschließen in Schritt e) durch Temperatur- und/oder durch Druckeinwirkung.

Ein viertes zur Herstellung der wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Behälter besonders geeignetes Verfahren ist das Blasformen. Ein derartiges Verfahren umfaßt die Schritte:

- (a) Urformen eines Vorformlings aus einer Blasformmasse basierend auf einem wasserlöslichen polymeren Thermoplasten;
- (b) Blasformen des Vorformlings zu einem Hohlkörper;
- (c) Füllen des Hohlkörpers mit dem erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittel; und

(d) flüssigkeitsdichtes Verschließen des blasgeformten Hohlkörpers;

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform weist der nach einer der vorstehend beschriebenen Verfahren hergestellte wasserlösliche oder wasserdispergierbare Behälter eine oder mehrere Prägung(en) und/oder einen oder mehrere Aufdruck(e) auf. Auch können die in dem Behälter umschlossenen Feststoffe derartige Prägungen oder Aufdrucke aufweisen. Die Prägung bzw. der Aufdruck kann neben Schriftzügen auch Muster, Formen usw. beinhalten. Auf diese Weise können beispielsweise Universalwaschmittel durch ein T-Shirt-Symbol, Colorwaschmittel durch ein Wollsymbol, Reinigungsmittel für das maschinelle Geschirrspülen durch Symbole wie Gläser, Teller, Töpfe, Pfannen usw. kenntlich gemacht werden. Der Kreativität von Produktmanagern sind hierbei keine Grenzen gesetzt. Als Schriftzüge eignen sich beispielsweise weiterhin der Name des Produktes oder des Herstellers.

Diese wasserlöslichen Folien können nach verschiedenen Herstellverfahren hergestellt werden. Hier sind prinzipiell Blas-, Kalandrier- und Gießverfahren zu nennen. Bei einem bevorzugten Verfahren werden die Folien dabei ausgehend von einer Schmelze mit Luft über einen Blasdorn zu einem Schlauch geblasen. Bei dem Kalandrierverfahren, das ebenfalls zu den bevorzugt eingesetzten Herstellverfahren gehört, werden die durch geeignete Zusätze plastifizierten Rohstoffe zur Ausformung der Folien verdüst. Hier kann es insbesondere erforderlich sein, an die Verdüstungen eine Trocknung anzuschließen. Bei dem Gießverfahren, das ebenfalls zu den bevorzugten Herstellverfahren gehört, wird eine wäßrige Polymerzubereitung auf eine beheizbare Trockenwalze gegeben, nach dem Verdampfen des Wassers wird optional gekühlt und die Folie als Film abgezogen. Gegebenenfalls wird dieser Film vor oder während des Abziehens zusätzlich abgepulvert.

Als Behältermaterialien kommen grundsätzlich alle Materialien infrage, die sich unter den gegebenen Bedingungen eines Waschvorgangs, Spülvorgangs oder Reinigungsvorgangs (Temperatur, pH-Wert, Konzentration an waschaktiven Komponenten) in wäßriger Phase vollständig oder teilweise lösen können. Die Polymer-Materialien können besonders bevorzugt den Gruppen (gegebenenfalls teilweise acetalisierter) Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Polyethylenoxid, Gelatine, Cellulose und deren Derivate, Stärke und deren Derivate, insbesondere modifizierte Stärken, und Mischungen (Polymerblends, Verbünde, Koextrudate etc.) der genannten Materialien zugehören – siehe oben. Besonders bevorzugt sind Gelatine und Polyvinylalkohole sowie die genannten beiden Materialien jeweils im Verbund mit Stärke oder modifizierter Stärke. Es kommen auch anorganische Salze und Mischungen daraus als Materialien für die zumindest teilweise wasserlösliche Umhüllung infrage.

Erfindungsgemäß bevorzugt ist eine Ausführungsform, gemäß der der Behälter als ganzes wasserlöslich ist, d. h. sich bei bestimmungsgemäßem Gebrauch beim Waschen oder maschinellen Reinigen, vollständig auflöst, wenn die für das Lösen vorgesehenen Bedingungen erreicht sind. Wesentlicher Vorteil dieser Ausführungsform ist, daß sich der Behälter innerhalb einer praktisch relevant kurzen Zeit – als nicht begrenzendes Beispiel lassen sich wenige Sekunden bis 5 min - unter genau definierten Bedingungen in der Reinigungsflotte zumindest partiell lösen und damit entsprechend den Anforderungen den umhüllten Inhalt, d. h. das reinigungsaktive Material oder mehrere Materialien, in die Flotte einbringt.

In einer anderen, ebenfalls aufgrund vorteilhafter Eigenschaften bevorzugten Ausführungsform der Erfindung umfaßt der wasserlösliche Behälter weniger gut oder gar nicht wasserlösliche oder erst bei höherer Temperatur wasserlösliche Bereiche und gut wasserlösliche oder bei niedriger Temperatur wasserlösliche Bereiche. Mit anderen Worten: Der Behälter besteht nicht aus einem einheitlichen, in allen Bereichen die gleiche Wasserlöslichkeit aufweisenden Material, sondern aus Materialien unterschiedlicher Wasserlöslichkeit. Dabei sind Bereiche guter Wasserlöslichkeit einerseits zu unterscheiden von Bereichen mit weniger guter Wasserlöslichkeit, mit schlechter oder gar fehlender Wasserlöslichkeit oder von Bereichen, in denen die Wasserlöslichkeit erst bei höherer Temperatur oder erst bei einem anderen pH-Wert oder erst bei einer geänderten Elektrolytkonzentration den gewünschten Wert erreicht, andererseits. Dies kann dazu führen, daß sich bei bestimmungsgemäßem Gebrauch unter einstellbaren Bedingungen bestimmte Bereiche des Behälters lösen, während andere Bereiche intakt bleiben. So bildet sich ein mit Poren oder Löchern versehener Behälter, in den Wasser und/oder Flotte eindringen, waschaktive, spülaktive oder reinigungsaktive Inhaltsstoffe lösen und aus dem Behälter ausschleusen kann. In gleicher Weise können auch Systeme in Form von Mehrkammer-Behältern oder in Form von ineinander angeordneten Behältern ("Zwiebelsystem") vorgesehen werden. So lassen sich Systeme mit kontrollierter Freisetzung der waschaktiven, spülaktiven oder reinigungsaktiven Inhaltsstoffe herstellen.

Zur Ausbildung derartiger Systeme unterliegt die Erfindung keinen Beschränkungen. So können Behälter vorgesehen werden, in denen ein einheitliches Polymer-Material kleine Bereiche eingearbeiteter Verbindungen (beispielsweise von Salzen) umfaßt, die schneller wasserlöslich sind als das Polymer-Material. Andererseits können auch mehrere Polymer-Materialien mit unterschiedlicher Wasserlöslichkeit gemischt werden (Polymer-Blend), so daß das schneller lösliche Polymer-Material unter definierten Bedingungen durch Wasser oder die Flotte schneller desintegriert wird als das langsamer lösliche.

Es entspricht einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung, daß die weniger gut wasserlöslichen Bereiche oder gar nicht wasserlöslichen Bereiche oder erst bei höherer

Temperatur wasserlöslichen Bereiche der Behälter Bereiche aus einem Material sind, das chemisch im wesentlichen demjenigen der gut wasserlöslichen Bereiche oder bei niedrigerer Temperatur wasserlöslichen Bereiche entspricht, jedoch eine höhere Schichtdicke aufweist und/oder einen geänderten Polymerisationsgrad desselben Polymers aufweist und/oder einen höheren Vernetzungsgrad derselben Polymerstruktur aufweist und/oder einen höheren Acetalisierungsgrad (bei PVAL, beispielsweise mit Sacchariden, Polysacchariden, wie Stärke) aufweist und/oder einen Gehalt an wasserunlöslichen Salzkomponenten aufweist und/oder einen Gehalt an einem wasserunlöslichen Polymeren aufweist. Selbst unter Berücksichtigung der Tatsache, daß sich die Behälter nicht vollständig lösen, können so portionierte Wasch- oder Reinigungsmittelzusammensetzungen gemäß der Erfindung bereitgestellt werden, die vorteilhafte Eigenschaften bei der Freisetzung der Wasch- oder Reinigungsmittelzusammensetzung in die jeweilige Flotte aufweisen.

Es hat sich gezeigt, daß sich bei den in wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Behältern verpackten Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzungen herstellbedingte Probleme ergeben. Beim Abpacken der Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzungen in den wasserlöslichen Behälter bleiben feine Partikel an dem Behälter haften und gelangen bei der Versiegelung des Behälters in die gebildeten Nähte. Durch diese Partikel in der Versiegelung sind die betreffenden Nähte gegen die Atmosphäre nicht vollständig dicht, was zu Stabilitätsproblemen der Wasch- oder Reinigungsmittelzusammensetzung sowie zu Leckagen durch die entsprechenden Nähte führen kann.

Bei den flüssigen Wasch- oder Reinigungsmittelzusammensetzungen kann es zusätzlich passieren, daß die Tropfen oder Produktfäden, die in der zu bildenden Naht eingeschlossen sind, bei Verwendung eines Heißsiegelverfahrens thermisch so stark beansprucht werden, daß die Zusammensetzung siedet und dabei zu weiteren Undichtigkeiten, Verfärbungen oder im Ernstfall sogar Unfällen durch thermische Zersetzung führen kann.

Interessanterweise führt eine Änderung der Viskosität der flüssigen Wasch- oder Reinigungsmittelzusammensetzung nicht zum Erfolg; sie muß vielmehr durch geeignete weitere Maßnahmen bei der Produktkonfektionierung unterstützt werden, wobei diese Maßnahmen auch unabhängig von der Viskosität der Mittel zu verbesserten Ergebnissen führen.

Zur Vermeidung dieser Probleme und für die Bereitstellung einer portionierten flüssigen, d.h. gießbaren Wasch- oder Reinigungsmittelzusammensetzung, bei der die Nähte der aus wasserdispergierbarer oder wasserlöslicher Folie bestehenden Behälter gegenüber der Atmosphäre dicht sind, hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn die zu portionierenden wasserhaltigen flüssigen Wasch- oder Reinigungsmittelzusammensetzungen bestimmte Kriterien

hinsichtlich der Teilchengröße der in der wasserarmen, flüssigen Matrix suspendierten Teilchen erfüllen.

Bevorzugte Wasch- oder Reinigungsmittelzusammensetzungen im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind daher dadurch gekennzeichnet, daß mindestens 70 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 80 Gew.-%, bevorzugt mindestens 85 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 90 Gew.-% und insbesondere mindestens 95 Gew.-% des dispergierten Phosphats Teilchengrößen unterhalb 200 µm, vorzugsweise unterhalb 160 µm, besonders bevorzugt unterhalb 120 µm und insbesondere unterhalb 100 µm, aufweisen

Im genannten Teilchengrößenbereich treten die vorstehend genannten Probleme des Einsiegeln in der Naht verbleibender Tropfen oder Flüssigkeitsfäden, nicht mehr auf. Dabei sind die mindestens 70 Gew.-% der Teilchen sowie die 200 µm als Obergrenzen zu verstehen, die beispielsweise daraus resultieren, daß aus technischen Gründen eingesetzte Feststoffe auch geringe Mengen Grobanteile enthalten können. Es ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung aber bevorzugt, einen möglichst hohen und deutlich über 70 Gew.-% liegenden Anteil von Teilchen mit Größen unterhalb von 200 µm in der Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzung vorliegen zu haben. Ein Anteil an besonders feinen Teilchen, deren Partikelgrößen deutlich unter 200 µm liegen, kann ebenfalls vorteilhaft sein.

Das wasserlösliche oder wasserdispergierbare Behältermaterial ist vorzugsweise transparent. Unter Transparenz ist im Sinne dieser Erfindung zu verstehen, daß die Durchlässigkeit innerhalb des sichtbaren Spektrums des Lichts (410 bis 800 nm) größer als 20%, vorzugsweise größer als 30%, äußerst bevorzugt größer als 40% und insbesondere größer als 50% ist. Sobald somit eine Wellenlänge des sichtbaren Spektrums des Lichtes eine Durchlässigkeit größer als 20% aufweist, ist es im Sinne der Erfindung als transparent zu betrachten.

Erfindungsgemäße portionierte Wasch- oder Reinigungsmittelzusammensetzungen, die in transparenten Behältern verpackt sind, können als wesentlichen Bestandteil ein Stabilisierungsmittel enthalten. Stabilisierungsmittel im Sinne der Erfindung sind Materialien, die die Reinigungsmittelbestandteile in ihren wasserlöslichen, transparenten Behältern vor Zersetzung oder Desaktivierung durch Lichteinstrahlung schützen. Als besonders geeignet haben sich hier Antioxidantien, UV-Absorber und Fluoreszenzfarbstoffe erwiesen.

Besonders geeignete Stabilisierungsmittel im Sinne der Erfindung sind die Antioxidantien. Um unerwünschte, durch Lichteinstrahlung und damit radikalischer Zersetzung verursachte Veränderungen an den Formulierungen zu verhindern, können die Formulierungen Antioxidantien enthalten. Als Antioxidantien können dabei beispielsweise durch sterisch gehinderte Gruppen substituierte Phenole, Bisphenole und Thiobisphenole verwendet werden. Weitere Beispiele sind

Propylgallat, Butylhydroxytoluol (BHT), Butylhydroxyanisol (BHA), t-Butylhydrochinon (TBHQ), Tocopherol und die langkettigen (C8-C22) Ester der Gallussäure, wie Dodecylgallat. Andere Substanzklassen sind aromatische Amine, bevorzugt sekundäre aromatische Amine und substituierte p-Phenylendiamine, Phosphorverbindungen mit dreiwertigem Phosphor wie Phosphine, Phosphite und Phosphonite, Zitronensäuren und Zitronensäurederivate, wie Isopropylcitrat, Endiol-Gruppen enthaltende Verbindungen, sogenannte Reduktone, wie die Ascorbinsäure und ihre Derivate, wie Ascorbinsäurepalmitat, Organoschwefelverbindungen, wie die Ester der 3,3'-Thiodipropionsäure mit C<sub>1-18</sub>-Alkanolen, insbesondere C<sub>10-18</sub>-Alkanolen, Metallionen-Desaktivatoren, die in der Lage sind, die Autooxidation katalysierende Metallionen, wie z.B. Kupfer, zu komplexieren, wie Nitrilotriessigsäure und deren Abkömmlinge und ihre Mischungen. Antioxidantien können in den Formulierungen in Mengen bis 35 Gew.-%, vorzugsweise bis 25 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,01 bis 20 und insbesondere von 0,03 bis 20 Gew.-% enthalten sein.

Eine weitere Klasse bevorzugt einsetzbarer Stabilisierungsmittel sind die UV-Absorber. UV-Absorber können die Lichtbeständigkeit der Rezepturbestandteile verbessern. Darunter sind organische Substanzen (Lichtschutzfilter) zu verstehen, die in der Lage sind, ultraviolette Strahlen zu absorbieren und die aufgenommene Energie in Form längerwelliger Strahlung, z.B. Wärme wieder abzugeben. Verbindungen, die diese gewünschten Eigenschaften aufweisen, sind beispielsweise die durch strahlungslose Desaktivierung wirksamen Verbindungen und Derivate des Benzophenons mit Substituenten in 2- und/oder 4-Stellung. Weiterhin sind auch substituierte Benzotriazole, wie beispielsweise das wasserlösliche Benzolsulfonsäure-3-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-hydroxy-5-(methylpropyl)-mononatriumsalz (Cibafast® H), in 3-Stellung Phenylsubstituierte Acrylate (Zimtsäurederivate), gegebenenfalls mit Cyanogruppen in 2-Stellung, Salicylate, organische Ni-Komplexe sowie Naturstoffe wie Umbelliferon und die körpereigene Urocaninsäure geeignet. Besondere Bedeutung haben Biphenyl- und vor allem Stilbenderivate, die kommerziell als Tinosorb® FD oder Tinosorb® FR ex Ciba erhältlich sind. Als UV-B-Absorber sind zu nennen 3-Benzylidencampher bzw. 3-Benzylidennorcampher und dessen Derivate, z.B. 3-(4-Methylbenzyliden)campher; 4-Aminobenzoessäurederivate, vorzugsweise 4-(Dimethylamino)benzoessäure-2-ethylhexylester, 4-(Dimethylamino)benzoessäure-2-octyl-ester und 4-(Dimethylamino)benzoessäureamylester; Ester der Zimtsäure, vorzugsweise 4-Methoxyzimtsäure-2-ethylhexylester, 4-Methoxyzimtsäurepropylester, 4-Methoxyzimtsäureisoamylester, 2-Cyano-3,3-phenylzimtsäure-2-ethylhexylester (Octocrylene); Ester der Salicylsäure, vorzugsweise Salicylsäure-2-ethylhexylester, Salicylsäure-4-isopropyl-benzylester, Salicylsäurehomomenthylester; Derivate des Benzophenons, vorzugsweise 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon, 2-Hydroxy-4-methoxy-4'-methylbenzophenon, 2,2'-Dihydroxy-4-methoxybenzophenon; Ester der Benzalmalonsäure, vorzugsweise 4-Methoxybenzmalonsäuredi-2-ethylhexylester; Triazinderivate, wie z.B. 2,4,6-Triänilino-(p-carbo-2'-ethyl-1'-hexyloxy)-1,3,5-

triazin und Octyl Triazon oder Dioctyl Butamido Triazone (Uvasorb® HEB); Propan-1,3-dione, wie z.B. 1-(4-tert-Butylphenyl)-3-(4'-methoxy-phenyl)propan-1,3-dion; Ketotricyclo(5.2.1.0)decan-Derivate. Weiterhin geeignet sind 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure und deren Alkali-, Erdalkali-, Ammonium-, Alkylammonium-, Alkanolammonium- und Glucammoniumsalze; Sulfonsäurederivate von Benzophenonen, vorzugsweise 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon-5-sulfonsäure und ihre Salze; Sulfonsäurederivate des 3-Benzylidencamphers, wie z.B. 4-(2-Oxo-3-bornylidenmethyl)benzol-sulfonsäure und 2-Methyl-5-(2-oxo-3-bornyliden)sulfonsäure und deren Salze.

Als typische UV-A-Filter kommen insbesondere Derivate des Benzoylmethans in Frage, wie beispielsweise 1-(4'-tert-Butylphenyl)-3-(4'-methoxyphenyl)propan-1,3-dion, 4-tert.-Butyl-4'-methoxydibenzoylmethan (Parsol 1789), 1-Phenyl-3-(4'-isopropylphenyl)-propan-1,3-dion sowie Enaminverbindungen. Die UV-A und UV-B-Filter können selbstverständlich auch in Mischungen eingesetzt werden. Neben den genannten löslichen Stoffen kommen für diesen Zweck auch unlösliche Lichtschutzpigmente, nämlich feindisperse, vorzugsweise nanoisierte Metalloxide bzw. Salze in Frage. Beispiele für geeignete Metalloxide sind insbesondere Zinkoxid und Titandioxid und daneben Oxide des Eisens, Zirkoniums, Siliciums, Mangans, Aluminiums und Cers sowie deren Gemische. Als Salze können Silicate (Talk), Bariumsulfat oder Zinkstearat eingesetzt werden. Die Oxide und Salze werden in Form der Pigmente bereits für hautpflegende und hautschützende Emulsionen und dekorative Kosmetik verwendet. Die Partikel sollten dabei einen mittleren Durchmesser von weniger als 100 nm, vorzugsweise zwischen 5 und 50 nm und insbesondere zwischen 15 und 30 nm aufweisen. Sie können eine sphärische Form aufweisen, es können jedoch auch solche Partikel zum Einsatz kommen, die eine ellipsoide oder in sonstiger Weise von der sphärischen Gestalt abweichende Form besitzen. Die Pigmente können auch oberflächenbehandelt, d.h. hydrophilisiert oder hydrophobiert vorliegen. Typische Beispiele sind gecoatete Titandioxide, wie z.B. Titandioxid T 805 (Degussa) oder Eusolex® T2000 (Merck). Als hydrophobe Coatingmittel kommen dabei vor allem Silicone und dabei speziell Trialkoxyoctylsilane oder Simethicone in Frage. Vorzugsweise wird mikronisiertes Zinkoxid verwendet.

UV-Absorber können in den Wasch- oder Reinigungsmittelzusammensetzungen in Mengen bis 5 Gew.-%, vorzugsweise bis 3 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,01 bis 2,0 und insbesondere von 0,03 bis 1 Gew.-% enthalten sein.

Eine weitere bevorzugt einzusetzende Klasse von Stabilisierungsmitteln sind die Fluoreszenzfarbstoffe. Zu ihnen zählen die 4,4'-Diamino-2,2'-stilbendisulfonsäuren (Flavonsäuren), 4,4'-Distyrylbiphenylen, Methyl-umbelliferone, Cumarine, Dihydrochinolinone, 1,3-Diarylpyrazoline, Naphthalsäureimide, Benzoxazol-, Benzisoxazol- und Benzimidazol-Systeme



sowie der durch Hetero-cyclen substituierten Pyrenderivate. Von besonderer Bedeutung sind dabei die Sulfonsäuresalze der Diaminostilben-Derivate, sowie polymere Fluoreszenzstoffe.

Fluoreszenzstoffe können in den Formulierungen in Mengen bis 5 Gew.-%, vorzugsweise bis 1 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,01 bis 0,5 und insbesondere von 0,03 bis 0,1 Gew.-% enthalten sein.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden die vorgenannten Stabilisierungsmittel in beliebigen Mischungen eingesetzt. Die Stabilisierungsmittel werden in Mengen bis 40 Gew.-%, vorzugsweise bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,01 bis 20 Gew.-%, insbesondere von 0,02 bis 5 Gew.-% eingesetzt.

Wie bereits weiter oben erwähnt, können erfindungsgemäße portionierte Wasch- oder Reinigungsmittelzusammensetzungen so bereitgestellt werden, daß die Verpackung einerseits wasserlöslich und andererseits dicht schließend, d.h. zur Umgebung hin abgeschlossen ist. Dabei lassen sich erfindungsgemäß zwei Ausführungsformen verwirklichen:

So entspricht es einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung, daß der/die Behälter abgeschlossen ist/sind und wenigstens ein mit der Wasch- oder Reinigungsmittelzusammensetzung nicht reagierendes Gas enthält/enthalten, weiter bevorzugt in einer Menge enthält/enthalten, daß der Gesamtdruck innerhalb des/der abgeschlossenen Behälter(s) über dem Außendruck liegt, noch weiter bevorzugt um mindestens 1 mbar über dem Außendruck liegt. Ganz besonders bevorzugte Ausführungsformen dieser Portionen gemäß der Erfindung enthalten wenigstens ein mit der Wasch- oder Reinigungsmittelzusammensetzung nicht reagierendes Gas in einer solchen Menge, daß der Gesamtdruck innerhalb der abgeschlossenen Behälter um mindestens 5 mbar, noch weiter bevorzugt um mindestens 10 mbar, ganz besonders bevorzugt im Bereich von 10 mbar bis 50 mbar über dem Außendruck liegt. Ganz besonders im Fall der bevorzugten Ausführungsformen mit deutlich über dem Außendruck liegenden Gesamtdruck innerhalb der Behälter kann das optische Erscheinungsbild, insbesondere von Folienbeuteln deutlich verbessert werden. Die entsprechend verpackten Zusammensetzungen weisen eine erhöhte Eigenstabilität auf und vermitteln den Eindruck eines prall gefüllten, „kraftvollen“ Mittels. Im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung wird unter "Außendruck" der Druck verstanden, der auf der Umgebungsseite der Behälter herrscht und auf das Äußere der Behälter wirkt, und zwar zum Zeitpunkt des Befüllens der Behälter mit dem jeweiligen wenigstens einen Gas.

Erfindungsgemäß können die Behälter entweder ein oder mehrere Gase enthalten. In der Praxis ist die Beaufschlagung der Behälter mit einem Gas aufgrund der damit verbundenen geringeren

Kosten bevorzugt. Bevorzugte Wasch- oder Reinigungsmittel-Portionen gemäß der Erfindung umfassen als Gas(e) wenigstens ein Gas, das gewählt ist aus der Gruppe  $N_2$ , Edelgas(e),  $CO_2$ ,  $N_2O$ ,  $O_2$ ,  $H_2$ , Luft, gasförmige Kohlenwasserstoffe, ganz besonders  $N_2$ , das überall preiswert verfügbar ist. Die genannten Gase sind vorteilhafterweise gegenüber den Komponenten der waschaktiven Zubereitung inert und werden daher im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch mitunter als "Inertgase" bezeichnet.

Gemäß einer weiteren, ebenfalls bevorzugten Ausführungsform ist/sind der/die Behälter abgeschlossen und enthalten wenigstens eine Substanz, die bei Reaktion mit Wasser ein mit der/den waschaktiven Zubereitung(en) nicht reagierendes Gas in einer Menge freisetzt, daß der Gesamtdruck innerhalb der geschlossenen Behälter ansteigt. Von besonderem Vorteil sind solche Portionen, in denen die in dem/den Behälter(n) enthaltene wenigstens eine Substanz bei Reaktion mit Wasser das wenigstens eine Gas in einer Menge freisetzt, daß der Gesamtdruck innerhalb der geschlossenen Behälter um mindestens 1 mbar über den Außendruck ansteigt, bevorzugt um mindestens 5 mbar, besonders bevorzugt um einen Wert im Bereich von 5 bis 50 mbar höher liegt als der Außendruck. Diese Ausführungsform ist von besonderem Vorteil dahingehend, daß ihre Herstellung gegenüber derjenigen Ausführungsform, in der das Gas im abgeschlossenen Behälter enthalten ist, stark vereinfacht ist, da nur die wenigstens eine Substanz zugegeben werden muß, die bei Kontakt mit Feuchtigkeit/Wasser im abgeschlossenen Behälter wenigstens ein Gas erzeugt. Weiter wird etwaige, in den Behälter eingedrungene Feuchtigkeit gleich von der zur Reaktion mit Wasser befähigten Substanz aufgenommen und umgesetzt und steht daher für eine Verschlechterung der Qualität der Komponenten der Wasch- oder Reinigungsmittelzusammensetzung nicht mehr zur Verfügung. Denkbar sind auch Mischformen der Portionen, in denen von Anfang an sowohl (wenigstens) ein Gas im Behälter ist als auch eine mit Wasser zur Reaktion befähigte Substanz enthalten ist.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist die mit Wasser ein Gas freisetzende Substanz Bestandteil der Wasch- oder Reinigungsmittelzusammensetzung und ist – noch mehr bevorzugt – eine hygroskopische Substanz, die mit den Komponenten der Wasch- oder Reinigungsmittelzusammensetzung verträglich ist. Vorzugsweise wird eine derartige Substanz getrennt von der erfindungsgemäßen flüssigen Wasch- oder Reinigungsmittelzusammensetzung in den wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Behälter dosiert, wobei dieser Behälter vorzugsweise bereits wenige Sekunden, insbesondere innerhalb von 10 Sekunden, nach dem Kontakt der gasfreisetzenden Substanz mit der Reinigungsmittelzusammensetzung verschlossen wird. Die Freisetzung des Gases erhöht dann den Innendruck innerhalb der Behälter auf einen Wert oberhalb des Atmosphärendrucks und erzielt so die oben genannten Vorteile.

Beispiele solcher Substanzen sind, ohne daß dies als beschränkend zu verstehen ist, Substanzen, die gewählt sind aus der Gruppe gebundenes Wasserstoffperoxid enthaltende Substanzen, -O-O- Gruppen enthaltende Substanzen, O-C-O- Gruppen enthaltende Substanzen, Hydride und Carbide, weiter bevorzugt eine Substanz ist, die gewählt ist aus der Gruppe Percarbonate (besonders bevorzugt Natriumpercarbonat), Persulfate, Perborate, Persäuren,  $M_A M_B H_4$ , worin  $M_A$  für ein Alkalimetall (besonders bevorzugt für Li oder Na) steht (beispielsweise  $LiAlH_4$ ,  $NaBH_4$ ,  $NaAlH_4$ ) und  $M_B$  für B oder Al steht, oder  $M^I_2 C_2$  oder  $M^{II} C_2$ , worin  $M^I$  für ein einwertiges Metall und  $M^{II}$  für ein zweiwertiges Metall steht (beispielsweise  $CaC_2$ ).

**Patentansprüche**

1. Portionierte, flüssige, Wasch- oder Reinigungsmittelzusammensetzung in einem wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Behälter, umfassend eine wasserarme Matrix und darin dispergiertes Phosphat, welches wenigstens anteilsweise dispergiertes hydratwasserhaltiges Phosphat umfaßt, dadurch gekennzeichnet, daß das dispergierte hydratwasserhaltige Phosphat, bezogen auf sein Gesamtgewicht einen Hydratwassergehalt von 5 bis 26 Gew.-%, aufweist.
2. Wasch- oder Reinigungsmittelzusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das dispergierte hydratwasserhaltige Phosphat einen Hydratwassergehalt von 6 bis 24 Gew.-%, bevorzugt von 7 bis 20 Gew.-% insbesondere von 10 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der dispergierten Phosphats, aufweist.
3. Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Gesamtphosphatgehalt der Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzung zwischen 30 und 70 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 35 und 65 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 40 und 60 Gew.-% und insbesondere zwischen 45 und 55 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der flüssigen Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzung, ohne Berücksichtigung des wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Behälters, beträgt.
4. Wasch- und Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das dispergierte Phosphat Polyphosphat(e), bevorzugt Tripolyphosphat(e), besonders bevorzugt Kalium- und/oder Natriumpolyphosphat, umfaßt.
5. Wasch- oder Reinigungsmittelzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß bezogen auf das Gesamtgewicht des dispergierten Phosphats mindestens 10 Gew.-%, bevorzugt mindestens 30 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 50 Gew.-% und insbesondere mindestens 70 Gew.-% des dispergierten Phosphats eine Beschichtung aufweisen.
6. Wasch- oder Reinigungsmittelzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das dispergierte Phosphat Natriumtripolyphosphat umfaßt und der Phase-I Anteil des dispergierten Natriumtripolyphosphats bezogen auf das Gesamtgewicht des dispergierten Natriumtripolyphosphats weniger als 25 Gew.-%, bevorzugt weniger als 20 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 16 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt weniger als 12 Gew.-% und insbesondere weniger als 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des dispergierten Natriumtripolyphosphats, beträgt.

7. Wasch- oder Reinigungsmittelzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens 70 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 80 Gew.-%, bevorzugt mindestens 85 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 90 Gew.-% und insbesondere mindestens 95 Gew.-% des dispergierten Phosphats Teilchengrößen unterhalb 200 µm, vorzugsweise unterhalb 160 µm, besonders bevorzugt unterhalb 120 µm und insbesondere unterhalb 100 µm, aufweisen.
8. Wasch- oder Reinigungsmittelzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Wasch- oder Reinigungsmittelzusammensetzung einen Gehalt an freiem, d.h. nicht in Form von Hydratwasser und/oder Konstitutionswasser vorliegendem Wasser zwischen 0,1 und 6 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,1 und 5 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 0,1 und 4 Gew.-% und insbesondere zwischen 0,1 und 3 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Wasch- und Reinigungsmittels, ohne Berücksichtigung des wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Behälter, aufweist.
9. Wasch- oder Reinigungsmittelzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß es nichtwässrige(s) Lösungsmittel enthält, wobei das/die Lösungsmittel vorzugsweise ausgewählt ist/sind aus der Gruppe der Polyethylenglycole, Polypropylenglycole, Glycerin, Glycerincarbonat, Triacetin, Ethylenglycol, Propylenglycol, Propylencarbonat, Hexylenglycol, Ethanol sowie n-Propanol und/oder iso-Propanol.
10. Wasch- oder Reinigungsmittelzusammensetzung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt der Wasch- oder Reinigungsmittelzusammensetzung an nichtwässrigen Lösungsmittel(n) 0,1 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise von 0,5 bis 60 Gew.-%, besonders bevorzugt von 1 bis 50 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt von 2 bis 40 Gew.-% und insbesondere von 2,5 bis 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, beträgt.
11. Wasch- oder Reinigungsmittelzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß der wasserlösliche oder wasserdispergierbare Behälter eine Folie und/oder ein Spritzgußteil und/oder ein Blasformteil und/oder ein Tiefziehteil umfaßt.
12. Wasch- oder Reinigungsmittelzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß der wasserlösliche oder wasserdispergierbare Behälter ein oder mehrere wasserlösliche(s) Polymer(e), vorzugsweise ein Material aus der Gruppe (gegebenenfalls acetalisierter) Polyvinylalkohol (PVAL), Polyvinylpyrrolidon, Polyethylenoxid, Gelatine, Cellulose, und deren Derivate und deren Mischungen umfaßt.

13. Wasch- oder Reinigungsmittelzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß der wasserlösliche oder wasserdispergierbare Behälter einen Polyvinylalkohol umfaßt, dessen Hydrolysegrad 70 bis 100 Mol-%, vorzugsweise 80 bis 90 Mol-%, besonders bevorzugt 81 bis 89 Mol-% und insbesondere 82 bis 88 Mol-% beträgt.
14. Wasch- oder Reinigungsmittelzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß der wasserlösliche oder wasserdispergierbare Behälter einen Polyvinylalkohol umfaßt, dessen Molekulargewicht im Bereich von 10.000 bis 100.000 g mol<sup>-1</sup>, vorzugsweise von 11.000 bis 90.000 g mol<sup>-1</sup>, besonders bevorzugt von 12.000 bis 80.000 g mol<sup>-1</sup> und insbesondere von 13.000 bis 70.000 g mol<sup>-1</sup> liegt.
15. Wasch- oder Reinigungsmittelzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß der wasserlösliche oder wasserdispergierbare Behälter ein Folienbeutel ist und die Folie eine Dicke von 1 bis 150 µm, vorzugsweise von 2 bis 100 µm, besonders bevorzugt von 5 bis 75 µm und insbesondere von 10 bis 50 µm, aufweist.
16. Wasch- oder Reinigungsmittelzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß der wasserlösliche oder wasserdispergierbare Behälter einen Spritzguß- oder Blasform- oder Tiefziehkörper umfaßt, dessen Wand eine Dicke von 50 bis 300 µm, vorzugsweise von 70 bis 200 µm und insbesondere von 80 bis 150 µm aufweist.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/08536

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 C11D3/06 C11D3/43

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	US 5 004 556 A (FONSNY PIERRE ET AL) 2 April 1991 (1991-04-02) column 4, line 8 - line 23  column 16, line 5 - line 12; claims 1-3,6-10,15; example 1 ---	1-4  7-10,12, 13
Y A	US 2 864 770 A (MCCUNE HOMER W ET AL) 16 December 1958 (1958-12-16) claims; example 2 -----	1-4  9,10

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*8\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 December 2003

Date of mailing of the international search report

29/12/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Grittern, A

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/08536

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5004556	A	02-04-1991	US 4846992 A	11-07-1989
			AU 623593 B2	21-05-1992
			AU 1750288 A	22-12-1988
			AU 624282 B2	04-06-1992
			AU 6819290 A	07-03-1991
			BE 1004194 A3	13-10-1992
			BR 8802948 A	03-01-1989
			CH 677675 A5	14-06-1991
			DE 3820631 A1	19-01-1989
			DK 334988 A	18-12-1988
			FR 2616796 A1	23-12-1988
			FR 2621596 A1	14-04-1989
			GB 2208168 A ,B	08-03-1989
			GB 2239657 A ,B	10-07-1991
			IL 86659 A	25-05-1992
			IT 1219648 B	24-05-1990
			JP 1065198 A	10-03-1989
			LU 87250 A1	08-03-1989
			MX 163858 B	26-06-1992
			NL 8801547 A	16-01-1989
			NZ 224926 A	29-01-1992
			NZ 237517 A	29-01-1992
			SE 8802236 A	18-12-1988
			SE 9103452 A	22-05-1993
			US 4886615 A	12-12-1989
			ZA 8804057 A	28-02-1990
<hr/>				
US 2864770	A	16-12-1958	DE 1074187 B	
<hr/>				



# INTERNATIONALE RESEARCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/08536

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C11D3/06 C11D3/43

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Researchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C11D

Researchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die researchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y A	US 5 004 556 A (FONSNY PIERRE ET AL) 2. April 1991 (1991-04-02) Spalte 4, Zeile 8 - Zeile 23  Spalte 16, Zeile 5 - Zeile 12; Ansprüche 1-3, 6-10, 15; Beispiel 1	1-4  7-10, 12, 13
Y A	US 2 864 770 A (MCCUNE HOMER W ET AL) 16. Dezember 1958 (1958-12-16) Ansprüche; Beispiel 2	1-4  9, 10

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- \*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*g\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

17. Dezember 2003

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

29/12/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Grittern, A

# INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationale Aktenzeichen

PCT/EP 03/08536

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5004556	A	02-04-1991	US 4846992 A 11-07-1989
			AU 623593 B2 21-05-1992
			AU 1750288 A 22-12-1988
			AU 624282 B2 04-06-1992
			AU 6819290 A 07-03-1991
			BE 1004194 A3 13-10-1992
			BR 8802948 A 03-01-1989
			CH 677675 A5 14-06-1991
			DE 3820631 A1 19-01-1989
			DK 334988 A 18-12-1988
			FR 2616796 A1 23-12-1988
			FR 2621596 A1 14-04-1989
			GB 2208168 A ,B 08-03-1989
			GB 2239657 A ,B 10-07-1991
			IL 86659 A 25-05-1992
			IT 1219648 B 24-05-1990
			JP 1065198 A 10-03-1989
			LU 87250 A1 08-03-1989
			MX 163858 B 26-06-1992
			NL 8801547 A 16-01-1989
			NZ 224926 A 29-01-1992
			NZ 237517 A 29-01-1992
			SE 8802236 A 18-12-1988
			SE 9103452 A 22-05-1993
			US 4886615 A 12-12-1989
			ZA 8804057 A 28-02-1990
-----			
US 2864770	A	16-12-1958	DE 1074187 B